

**Festkörperchemische Untersuchungen an ternären
Interkalimetalloxiden unter besonderer Berücksichtigung
des Systems $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
ULRICH SCHRÖER
aus Dortmund

Bochum 1983



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Festkörperchemische Untersuchungen an ternären
Interalkalimetalloxiden unter besonderer Berücksichtigung
des Systems $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
ULRICH SCHRÖER
aus Dortmund

Bochum 1983



Tag der mündlichen Prüfung: 11.2.1983

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Richtering

Referent : Prof. Dr. H. Sabrowsky

Korreferent : Prof. Dr. H. Specker

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
Februar 1980 bis Januar 1983 im Institut für
Anorganische Chemie I an der Ruhr-Universität
Bochum angefertigt

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. Horst Sabrowsky,
danke ich herzlich für das Thema dieser Arbeit,
für sein reges Interesse am Fortgang der Untersuchungen
sowie für zahlreiche wertvolle Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Hermann Specker möchte ich für
die großzügige Unterstützung mit Instituts-
mitteln danken.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
II. APPARATIVE HILFSMITTEL UND ARBEITSMETHODEN	16
1. Handhabung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen	16
1.1 Glove Box	16
1.2 Vakuumapparatur	18
1.3 Umfüllapparatur	19
2. Röntgenographische Untersuchungen	21
3. Differentialthermoanalytik (DTA) und Differentialthermogravimetrie (DTG)	22
4. Pyknometrische Dichtebestimmung	26
5. Analytische Methoden	27
III. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER AUSGANGSSUBSTANZEN	28
1. Darstellung von Li_2O	28
2. Darstellung von Na_2O	31
2.1 Seigern von Natrium	31
2.2 Umsetzung von Natrium mit Natriumhydroxid	32
3. Darstellung von K_2O	36
3.1 Destillation von Kalium	37

3.2	Oxidation von Kalium mit einem Gasdosimeter	39
4.	Darstellung von Rb_2O und Cs_2O	43
4.1	Reduktion von RbCl und CsCl mit Calcium	43
4.2	Oxidation von Rubidium und Cäsium	45
IV.	UNTERSUCHUNGEN AN $\text{CsOH} \cdot x \text{H}_2\text{O}$	49
V.	UNTERSUCHUNGEN AN DEN SYSTEMEN $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ UND $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$	66
1.	Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Cs_2O bei höheren Temperaturen	66
2.	Versuche zur Darstellung von LiCsO	72
3.	Versuche zur Darstellung von NaCsO	73
4.	Untersuchungen mit Tiegelrn verschiedener Materialien	74
VI.	UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	78
1.	Einleitung	78
2.	DTA von Na_2O	80
3.	DTA von K_2O	84
4.	Voruntersuchungen am System $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	87
5.	Das Phasendiagramm $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	95
5.1	Einleitung	95
5.2	Experimentelle Arbeiten	97

VII.	STRUKTURBESTIMMUNG VON KNaO	102
1.	Präparation von KNaO-Einkristallen	102
2.	Untersuchungen an KNaO-Einkristallen	104
3.	Messen und Sammeln der Reflexintensitäten	110
4.	Bestimmung der Kristallstruktur von KNaO	111
4.1	Bestimmung der Raumgruppe	111
4.2	Deutung der Patterson-Synthese	112
4.3	Strukturverfeinerung	115
5.	Beschreibung der Struktur von KNaO	119
VIII.	VERHALTEN VON KNaO UNTER O ₂	123
IX.	DIE VERBINDUNG RbNaO	127
1.	Darstellung von RbNaO	127
2.	Darstellung und Untersuchung von RbNaO-Einkristallen	129
X.	MISCHKRISTALLE DES TYPUS $K_xRb_{1-x}NaO$ ($0 \leq x \leq 1$)	133
XI.	MISCHKRISTALLE DES TYPUS $K_{2-x}Rb_xO$ ($0 \leq x \leq 2$)	139
XII.	VORUNTERSUCHUNGEN AN WEITEREN BINÄREN ALKALIMETALLOXIDSYSTEMEN	145

XIII. ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION	145
1. Zusammenfassung	147
2. Diskussion	154
XIV. LITERATURVERZEICHNIS	162

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Obwohl seit mehr als 50 Jahren ternäre Oxide der Alkalimetalle mit vielen Metalloxiden der Haupt- und Nebengruppenelemente untersucht wurden, hat man der Frage nach der Existenz von Interalkalimetalloxiden $M_x Me_y O_z$ (M, Me: zwei verschiedene Alkalimetalle; $x+y=2z$) bislang nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt und sich ebensowenig mit binären Systemen der Alkalimetalloxide Me_2O untereinander befaßt. Zwar wird in der Literatur $KNaO$ erwähnt, jedoch handelt es sich hierbei nicht um eine definierte Verbindung, sondern vielmehr um Angaben des Alkalimetalloxyidgehaltes keramischer Gläser (1-3). Diese im Hinblick auf das Vorliegen einer Verbindung mißverständliche Bezeichnung wird häufig bei der Angabe der Zusammensetzung solcher Gläser verwendet, deren Alkalimetalloxyidgehalt zu gleichen Teilen aus Na_2O und K_2O besteht.

Die bisher einzige experimentelle Untersuchung an binären Systemen der Alkalimetalloxide Me_2O wurde von PAPIN (4) durchgeführt, der sich unter Zuhilfenahme differentialthermoanalytischer Methoden (DTA) mit dem System Li_2O/Na_2O beschäftigt hat (Abb. 1). Li_2O und Na_2O bilden ein eutektisches Gemisch, wobei auf der Li_2O -reichen Seite des Systems eine begrenzte Mischkristallbildung von Li_2O in Na_2O zu beobachten ist.

Im Na_2O -reichen Phasengebiet sind die Verhältnisse kompliziert. Es werden drei Phasenumwandlungen des Na_2O sowie begrenzte Mischkristallbildung zwischen Li_2O und den einzelnen Na_2O -Phasen beschrieben. Darüber hinaus liegt eine weitergehende Diskussion der Untersuchungsergebnisse etwa anhand von Röntgenfeinstrukturuntersuchungen nicht vor, wodurch dem Leser eine ausführliche Interpretation des Zustandsdiagramms erschwert wird. Deshalb muß man sich fragen, wie bei der relativ geringen Anzahl der eingezeichneten Meßpunkte eine derart detaillierte Beschreibung eines Phasendiagramms möglich ist. So wird auch die Zusammensetzung des Peritektikums bei 1253 K bzw. 980°C , in dessen Phasenbereich man ja die Frage nach der möglichen Existenz einer Verbindung stellen muß, nicht weiter erläutert.

BEREZNOJ (5) hat mit Hilfe thermodynamischer Daten die Liquiduskurve des Systems $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ berechnet. Es wird davon ausgegangen, daß die beiden Oxide miteinander ein eutektisches Gemisch bilden, offenbar deswegen, weil Na_2O und K_2O zwar im gleichen Gittertyp (Anti- CaF_2 -Typ) kristallisieren, die Unterschiede zwischen den Kationenradien (r_{Na^+} : 95 pm; r_{K^+} : 133 pm) aber für eine lückenlose Mischkristallbildung zu groß sind. Eine begrenzte Mischkristallbildung wird von BEREZNOJ in Erwägung gezogen, die Möglichkeit einer Verbindungsbildung aber nicht diskutiert. Inwieweit

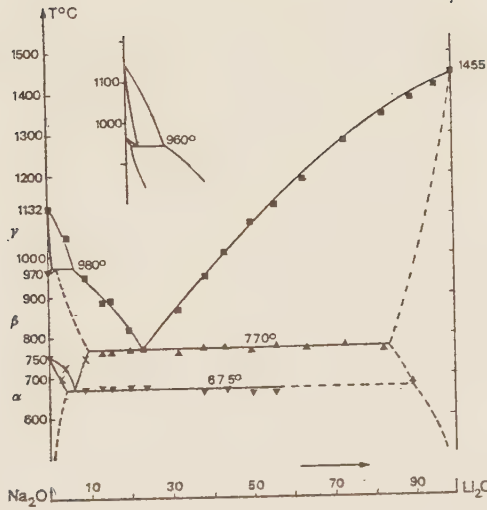


Abb. 1: Phasendiagramm $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ nach PAPIN

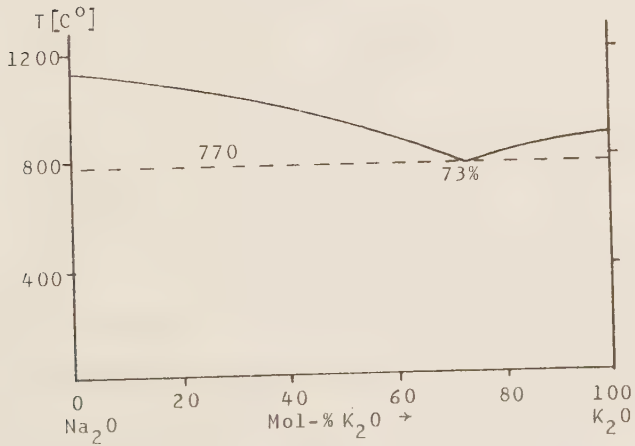


Abb. 2: Phasendiagramm $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ nach BEREZNOJ

diese Annahmen zulässig sind und die darauf basierenden Berechnungen einer experimentellen Überprüfung standhalten, ist eine der Fragen, die im Verlaufe der vorliegenden Arbeit beantwortet werden sollen.

Das von BEREZNOJ erstellte Zustandsdiagramm weist ein Eutektikum bei 1043 K bzw. 770°C mit der Zusammensetzung von 73% K_2O und 27% Na_2O auf (Abb. 2).

SIMON (6,7) hat ternäre Interalkalimetallsuboxide wie z.B. $\text{RbCs}_{11}\text{O}_3$ und $\text{Rb}_7\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ dargestellt und charakterisiert. In ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften unterscheiden sich speziell Suboxide von den Alkalimetalloxiden Me_2O jedoch erheblich, weshalb für die Untersuchung solcher metallreicher Oxide andere präparative Voraussetzungen nötig sind. Der festkörperchemisch interessante Bereich der Suboxidsysteme befindet sich nämlich bei wesentlich tieferen Temperaturen als, wie später auch gezeigt wird, bei den ternären Alkalimetalloxiden. So liegt der Schmelzpunkt von z.B. $\text{Rb}_7\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ bei $-21,9^{\circ}\text{C}$, wodurch bei dieser niedrigen Temperatur die Frage nach der Wahl des Tiegelmaterials nicht schwierig ist. Die Monoxide der Alkalimetalle, speziell der Homologen Kalium, Rubidium und Cäsium mit ihren viel höheren Schmelzpunkten, weisen demgegenüber bei den notwendigen höheren Reaktionstemperaturen eine extrem große Aggressivität gegenüber allen herkömmlichen Tiegelmaterialien auf.

Es ist verständlich, daß alle Untersuchungen, die sich mit der Erforschung der Hochtemperatureigenschaften dieser Verbindungsklasse beschäftigen, durch deren reaktives Verhalten gegenüber dem Tiegelmaterial erheblich gestört werden. Dieses Problem ist seit langem bekannt und sicherlich einer der Gründe dafür, warum auch der Kenntnisstand über die Eigenschaften der Alkalimetalloxide noch lückenhaft ist und bezüglich der physikalischen Daten und des chemischen Verhaltens in der Literatur widersprüchliche Angaben zu finden sind (auf Beispiele hierfür wird man im Zusammenhang mit DTA-Untersuchungen an Cs_2O näher eingehen). Durch bislang in der Literatur vorliegende Untersuchungen über das Verhalten von Alkalimetalloxidschmelzen gegenüber verschiedenen Tiegelmaterialien konnte letztlich kein Material gefunden werden, das sich bei solchen Untersuchungen chemisch vollkommen inert verhält (8,9). Darüber hinaus sind alle Alkalimetalloxide bekanntlich extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich, wodurch ihre Handhabung zusätzlich erschwert wird. Besonders auch die Präparationen von Einkristallen zu deren röntgenographischen Untersuchung ist bei derartigen Substanzen mit großem experimentellem Aufwand verbunden. Gleichfalls ist das Erstellen von Zustandsdiagrammen solcher binärer Oxide Me_2O mit Hilfe differentialthermoanalytischer Methoden (DTA) aufgrund der soeben beschriebenen Eigenschaften besonders schwierig. Einerseits muß ge-

währleistet sein, daß die Proben ohne Luftkontakt gehandhabt werden können, andererseits müssen eine Vielzahl von Vergleichsmessungen mit Probenbehältern verschiedener Materialien durchgeführt werden, um unerwünschte Nebenreaktionen der zu untersuchenden Substanz mit der Tiegelwandung eindeutig erkennen und zuordnen zu können.

Neben den präparativen Problemen, die solche Untersuchungen mit sich bringen, kann ein weiterer Grund für die bisherige Vernachlässigung des Arbeitsgebietes der ternären Interalkalimetalloxide darin gesehen werden, daß man sich bei der Suche nach ternären Oxiden stets auf Systeme basisches Oxid/saures Oxid konzentriert hat, von denen im klassischen Sinne das eine als Säureanhydrid, das andere als Basenanhydrid fungiert, wobei sich dann im Falle einer Verbindungsbildung Anionen der sauren Metalloxide ausbilden (71) (vgl. S. 11).

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, nicht nur auf dem relativ unerforschten Gebiet der Interalkalimetalloxide erste Erkenntnisse zu gewinnen, sondern auch die bisherigen, gleichfalls noch recht neuen, systematischen Untersuchungen an Oxiden des Formeltyps ABO (A, B = einwertiges Metallkation) zu ergänzen und weitere Informationen hinsichtlich der strukturellen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse zu erhalten. Bei diesen ABO -

Verbindungen handelt es sich um ternäre Oxide aus einem Alkalimetallkation mit I^+ bzw. mit den einwertigen Metallionen der Münzmetalle Cu, Ag und Au. Wie die folgenden Erläuterungen zeigen sollen, stehen die Strukturen dieser ternären Verbindungen in interessantem Zusammenhang zu dem Aufbau ihrer entsprechenden binären Oxide, woraus sich die Frage nach der Kristallstruktur und den Eigenschaften einer möglichen ABO-Verbindung stellt, bei der beide Kationen der Gruppe der Alkalimetalle angehören.

Mit KAgO wurde von SABROWSKY und HOPPE (10,11) die erste definierte Verbindung des Typs ABO als ternäres Oxid zweier Metalle, im Gegensatz zu den ABO-Verbindungen von Metall und Nichtmetall wie z.B. NaClO , dargestellt und dessen Struktur aufgeklärt. Man hatte eine Verbindung gefunden, deren Kristallgitter sich durch bis dahin unbekannte Bauprinzipien auszeichnete. Die tetragonale Struktur enthält isolierte, fast quadratisch planare $[\text{Ag}_4\text{O}_4]^{4-}$ -Baugruppen parallel zu (001) mit O^{2-} in den Ecken der Quadrate, die über Kaliumteilchen verbunden sind. Nach dem Schachbrettmuster angeordnet und gestapelt, bilden die Ringe längs [001] Kanäle aus (Abb. 3). Dieses Bauprinzip gilt offenbar für sämtliche ABO-Vertreter der Münzmetalle, denn, wie sich später herausstellte, kristallisieren nicht nur sämtliche homologen Alkalimetalloxoargentate(I) in dem KAgO -Strukturtyp,

sondern auch die Oxocuprate(I) wie ferner CsAuO (12). Eine entsprechende Aufstellung ist der Tabelle 1 zu entnehmen.

Verbindung	Gitterkonstanten		Farben	Darstellungs- temperatur [K]
	a [pm]	c [pm]		
LiAgO	924,8(1)	375,0(1)	hellgrün	693
NaAgO	952,2(1)	460,2(1)	-oliv hellgelb	833
KAgO	989,3(1)	544,5(1)	-oliv farblos	873
RbAgO	1008,9(1)	579,6(1)	blaß-gelb	873
CsAgO	1024,1(1)	616,6(2)	hellgelb	773
LiCuO	851,9(1)	381,5(1)	gelb	1023
NaCuO	886,8(1)	467,0(1)	zitronen- gelb	753
KCuO	935,0(1)	543,9(1)	hellbraun	733
RbCuO	951,4(1)	581,2(1)	blaß gelb- grün	673
CsAuO	1016	617	fahlgelb	673

Tabelle 1: Verbindungen des KAgO-Strukturtyps

Mit Arbeiten über Oxothallate(I) der Alkalimetalle hat SABROWSKY eine andere interessante Gruppe von Oxiden des Formeltyps AB₂O untersucht (13,14). Isotypie wurde hier nur bislang bei den Homologen KTlO, RbTlO und CsTlO als Vertreter des neu gefundenen monoklinen KTlO-Typs beobachtet, während NaTlO hexagonal (15) kristallisiert und LiTlO noch nicht dargestellt werden konnte. Anhand der monoklinen Subzelle des Tl₂O kann man die Struktur des KTlO dadurch herleiten, indem man in jeder Schicht

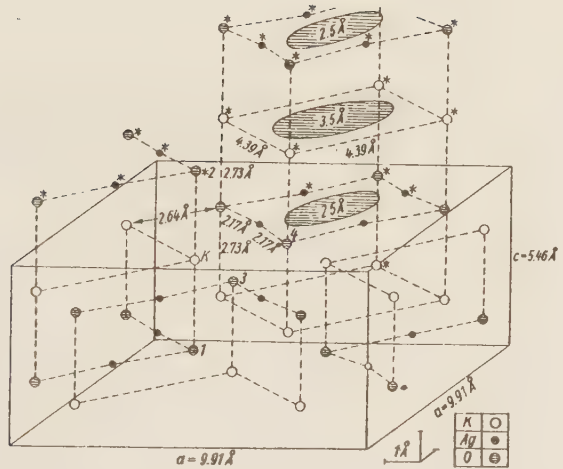


Abb. 3a: Perspektivische Projektion der Teilchenanordnung in der Elementarzelle von KAgO . Die mit einem Stern versehenen Kreise symbolisieren Teilchen außerhalb der Elementarzelle. Die ovalen schraffierten Flächen symbolisieren den engsten und den weitesten Querschnitt der sich ausbildenden "Kanäle" (11)

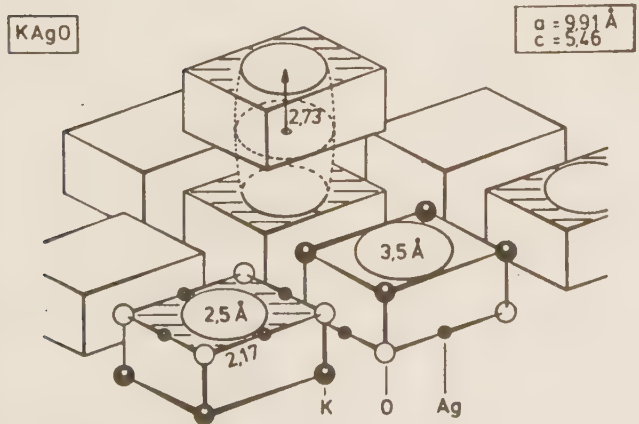


Abb. 3b: Bauprinzip der KAgO -Struktur

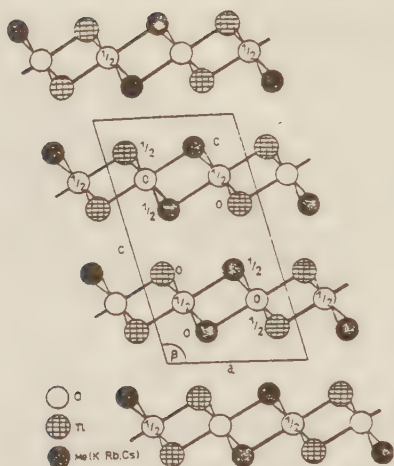


Abb. 4a: Projektion nach $[010]$ der Kristallstruktur von KTlO (13)

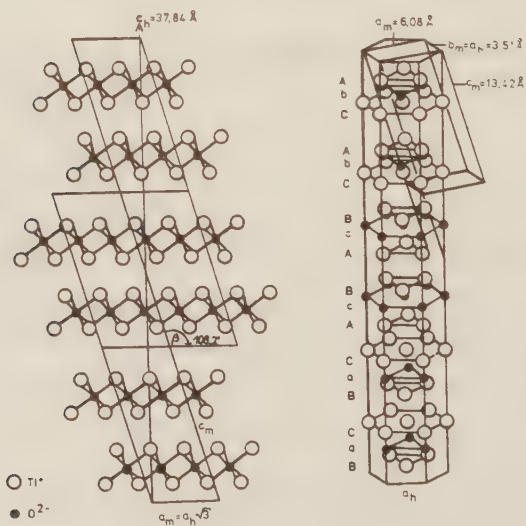


Abb. 4b: Zusammenhang zwischen monokliner Subzelle und hexagonaler Elementarzelle des Tl_2O (13)

der hexagonalen Tl_2O -Struktur, die auch erst durch SABROWSKY aufgeklärt wurde (72), alternierend die Hälfte aller Tl^+ - durch K^+ -Ionen ersetzt. Anschließende Scherung führt zur monoklinen Schichtenstruktur des $KTlO$ (Abb. 4).

Diese kurze Übersicht aller bisher bekannten Verbindungen des Formeltyps ABO sollte dazu dienen, deren Bauprinzipien zu charakterisieren. Beim Vergleich der $KAgO$ -Struktur mit den binären Ausgangsoxiden erkennt man Merkmale der Kristallstruktur des Ag_2O : Die $O-Ag-O$ -„Hanteln“ des Ag_2O sind zu fast quadratisch planaren Baugruppen $[Ag_4O_4]$ angeordnet. Isolierte Anionen, wie sie hier vorliegen, sind bei ternären Metalloxiden der Alkalimetalle vom Typ $A_xB_yO_z$ bisher nur bei solchen Verbindungen beobachtet worden, die hochgeladene Gegenpartner aufweisen (z.B. $KMnO_4$ (16), K_2FeO_4 (17)) und durchweg zu jener Untergruppe der $A_xB_yO_z$ -Phasen gehören, bei denen $x+y < z$ gilt. Neben $KAgO$ sind bei „kationenreichen“ ternären Oxiden der Alkalimetalle ($x+y > z$) isolierte Anionen bisher nur bei den Dioxomerkuraten Me_2HgO_2 ($Me = Li$ bis Cs) mit hantelförmiger $[HgO_2]$ -Gruppe gefunden worden (18).

Bei der $KTlO$ -Struktur liegen hingegen keine isolierten Baugruppen vor. Charakteristisch ist hier die strukturelle Verwandtschaft zum Tl_2O , indem in jeder Kationen-

schicht, ähnlich wie bei der Bildung eines Mischkristalls, die Hälfte der Thallium- durch Kaliumionen ausgetauscht werden.

Alle hier angesprochenen ABO-Verbindungen haben aber die gemeinsame Eigenschaft, daß jegliche strukturelle Verwandtschaft zu dem binären Alkalimetalloxid, nämlich zu Me_2O , bei dem bis auf Cs_2O der Anti- CaF_2 -Typ vorliegt, fehlt. Für die vorliegende Arbeit stellte sich daher die Frage nach ternären Interalkalimetalloxiden im Hinblick auf die Existenz weiterer Verbindungen des Formeltyps ABO und den strukturellen Eigenschaften solcher ternärer Oxide mit zwei Alkalimetallkationen.

Aus verschiedenen Gründen wurden die Untersuchungen zunächst im System $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ begonnen. Während Li_2O , Na_2O , K_2O und Rb_2O im Anti- CaF_2 -Gittertyp kristallisieren, findet bei der homologen Cäsiumverbindung, bedingt durch die starke Polarisierbarkeit des großen Cs^+ -Kations, ein Übergang vom Ionengitter zum Schichtengitter statt, indem der Anti- CdCl_2 -Typ mit starken homöopolaren Bindungsanteilen zu beobachten ist. Man könnte zunächst glauben, daß, falls ternäre Interalkalimetalloxide existent sind, diese zwischen Bindungspartnern solch unterschiedlicher Kristallgitter gebildet werden sollten. Vor allem bestehen zwischen Li_2O und Cs_2O auch die größten Unterschiede im alkalischen Ver-

halten, d.h., man kann Li_2O als Säureanhydrid und Cs_2O als Base auffassen. Darüber hinaus ist zwischen den Alkalimetalloxiden mit vergleichbarem Ionenradius der Alkalimetallionen lediglich Mischkristallbildung oder bei größerer Differenz der Kationenradien eutektisches Verhalten bzw. begrenzte Mischkristallbildung zu erwarten. Diese Überlegungen sollten jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, denn auch BEREZNOJ (5) stützte seine thermodynamischen Berechnungen auf solche Analogien, die zu falschen Ergebnissen führten.

In der vorliegenden Arbeit war es zunächst einmal interessant zu untersuchen, wie sich die verschiedenen Kristallgitter von Li_2O und Cs_2O sowie die extremen Größenunterschiede zwischen Li^+ und Cs^+ ($r_{\text{Li}^+} = 60 \text{ pm}$, $r_{\text{Cs}^+} = 169 \text{ pm}$) chemisch und kristallographisch auf eine mögliche Verbindungsbildung auswirken. Kann ein isoliertes LiO^- -Anion neben einem stark polarisiertem Cs^+ -Kation gebildet werden und wie wären die Koordinationsverhältnisse? Man könnte annehmen, daß in einem LiO^- -Anion aufgrund der Größenverhältnisse das kleine Li^+ von O^{2-} im Sinne eines $[\text{LiO}_{4/4}]^-$ -Ions tetraedrisch umgeben ist ($r_{\text{O}^{2-}} = 140 \text{ pm}$). Nachdem sich jedoch erste Hinweise auf die Existenz von CsLiO (19) nicht bestätigt haben, war es notwendig, weitere Untersuchungen zum umstrittenen thermischen Verhalten von Cs_2O durchzuführen (9,19-23). Kenntnisse über die in der Literatur

diskutierten Zersetzungsreaktionen sind insofern wichtig, da sie als Nebenreaktionen einen entscheidenden Einfluß auf die Bildung der gesuchten Verbindungen haben könnten.

Für die systematische Suche nach den hier angesprochenen ternären Oxiden war es zunächst notwendig, Informationen über den Aufbau des binären Phasendiagramms der entsprechenden Ausgangsoxide Me_2O mit M_2O zu erhalten. Gegenstand der Untersuchungen waren dabei stets isobare Systeme zweiter Ordnung mit $T=f(X)$ und $p \approx 1$ bar, also unter Atmosphärendruck ($X_{A,B}$ = Molenbruch der Komponenten A,B; $X_A = 1 - X_B$). Nur so war es möglich, die genauen Darstellungsparameter ($T; X$) für die zur Strukturbestimmung einer Verbindung, die nicht dystektischer sondern peritektischer Natur ist, notwendige Präparation von Einkristallen zu ermitteln. Hierzu wurden DTA-Untersuchungen an Gemengen der entsprechenden Ausgangsoxide durchgeführt, wobei die Mischungsverhältnisse in möglichst kleinen Intervallen abzustufen waren, um alle auftretenden Phasenbereiche exakt zu erfassen.

Bei der vorliegenden Arbeit wurde schließlich ein besonderes Augenmerk auf das System $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ gerichtet. Einerseits war es interessant, die Berechnungen von BEREZNOJ im Hinblick auf die von ihm vermutete begrenzte Mischkristallbildung experimentell zu überprüfen, andererseits haben die DTA-Untersuchungen des Aus-

gangskomponenten gezeigt, daß Na_2O und K_2O weniger zu Disproportionierungsreaktionen neigen als Rb_2O und Cs_2O . Deshalb war in den DTA-Messungen an $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ -Gemengen ein geeigneterer Ansatzpunkt für das Aufstellen des binären Phasendiagramms der Oxide $\text{Me}(\text{M})_2\text{O}$ zu sehen als bei anderen Alkalimetalloxidkombinationen, zumal die Schmelzpunkte von Na_2O und K_2O im Meßbereich der zur Verfügung stehenden DTA-Apparatur liegen (was bei Li_2O nicht der Fall ist), die Reaktivität beider Oxide gegenüber Tiegelmaterialien geringer ist als die von Rb_2O und Cs_2O , und ferner auf Grund der genügend großen Kationenradiendifferenz hier mit Verbindungs-
bildung zu rechnen war. Nicht zuletzt aber ist das besondere Interesse für das System $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ durch die überraschenden Ergebnisse begründet, die bei dessen Untersuchung schließlich erzielt werden konnten und daher auch den Gang der dann folgenden Arbeiten ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Rb}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{O}/\text{Rb}_2\text{O}$) bestimmt haben.

II. APPARATIVE HILFSMITTEL UND ARBEITSMETHODEN

Das folgende Kapitel soll einen kurzen Überblick über die wichtigsten Apparaturen und Arbeitsmethoden geben, die zur Darstellung und Untersuchung der im Verlaufe der vorliegenden Arbeit angesprochenen Präparate eingesetzt wurden. In besonders interessanten Fällen erfolgt die jeweilige Beschreibung im Zusammenhang mit den entsprechenden Untersuchungen. Für weitergehende, ausführlichere Informationen über den Umgang mit Alkalimetalloxiden vgl. (19).

1. Handhabung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen

Die Alkalimetalle und deren Oxide sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Um diese Substanzen vor Verunreinigungen durch Peroxide, Hyperoxide, Hydroxide und Carbonate zu schützen, ist für deren Handhabung ein besonderer präparativer und apparativer Aufwand erforderlich.

1.1 Glove Box

Für das Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurde eine Glove Box der Firma M. BRAUN (Modell MB 50) besonders hergerichtet. Mit Hilfe dieser Anlage konnten schließlich die entsprechenden Präparate unter einer abgeschlossenen

Inertgasatmosphäre gehandhabt werden. Die Glove Box MB 50 wird mit Argon (MESSER GRIESHEIM; Reinheit 99,997%) betrieben, wobei das Gas in einem kontinuierlichen Strom durch ein spezielles Reinigungssystem gepumpt und dort von Verunreinigungen befreit wird. Hierbei werden CO_2 und H_2O an ein Molekularsieb (UNION CARBIDE 13X) adsorbiert, während O_2 mit einem hochdispersen Kupferkatalysator (BASF R 3-11) durch Bildung von CuO chemisch gebunden wird. Das Gasreinigungssystem ist durch ein automatisch gesteuertes Programm regenerierbar, wobei das Molekularsieb im Vakuum ausgeheizt und der Kupferkatalysator durch ein H_2/Ar -Gasgemisch reduziert wird. In diesem Zusammenhang soll nicht verschwiegen werden, daß der Betrieb der Glove Box MB 50 (M. BRAUN) bezüglich der Reinheit der Inertgasatmosphäre und der Dichtigkeit zu Anfang mit großen Problemen verbunden war.

Die Beschickung des Arbeitsraumes erfolgt über eine Schleuse, die evakuiert und anschließend mit gereinigtem Argon gefüllt werden kann.

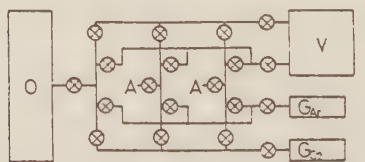
Der Vorteil der Anlage besteht darin, daß alle eingebrachten gasförmigen Verunreinigungen kontinuierlich entfernt werden. Als Indikator für die Reinheit der Argonatmosphäre hat sich ein Stück Kalium als

geeignet erwiesen, dessen blanke Oberfläche sich, einmal angeschnitten, innerhalb mehrerer Tage nicht sichtbar verändern darf. In einer entsprechend reinen Schutzgasatmosphäre kann man Alkalimetall-oxide mehrere Wochen aufbewahren, ohne daß Veränderungen röntgenographisch und analytisch feststellbar sind.

In der Glove Box befand sich eine elektronische Analysenwaage (METTLER A 30; Messgenauigkeit: $\pm 0,1$ mg). Eine Auftriebskorrektur der Argonatmosphäre war unter Berücksichtigung der erreichbaren Wägegenauigkeit und der Dichten der hier behandelten Präparate nicht erforderlich.

1.2 Vakuumanneparatur

Weiterhin wurde für die präparativen Arbeiten eine Vakuumanneparatur verwendet, wie sie in folgender Abbildung schematisch dargestellt ist.



A = Ausgang für Mischungsanneparatur,
Umfüllanneparatur usw.

G = Gasreinigunganneparatur

V = Vakuunteil

O = Ofenteil mit Temperaturregelung

Abb. 5: Schematischer Aufbau
einer Vakuumanneparatur

Die Apparatur wird mit einer Ölschieber- und einer Quecksilberdiffusionspumpe betrieben. Das erreichbare Endvakuum beträgt ca. 10^{-4} Torr ($1,3 \cdot 10^{-7}$ bar). An verschiedene Ausgänge können über Schliffverbindungen die für die Präparation benötigten Geräte angeschlossen und wahlweise evakuiert oder mit Argon bzw. Sauerstoff beschickt werden. Das verwendete Schutzgas wird zuvor gereinigt, indem es durch verschiedene Trockentürme geleitet wird, die mit Kieselgel, KOH, Molekularsieb und Phosphorpentoxid gefüllt sind. Entsprechend steht ein Trocknungsteil für O_2 zur Verfügung. Mit der Vakuumapparatur sind zwei waagrecht liegende Quarzrohre verbunden, über die fahrbare Röhrenöfen zu schieben sind, mit denen Proben bis 1400 K getempert werden können.

1.3 Umfüllapparatur

Mit Hilfe einer Umfüllapparatur, wie sie in Abb. 6 gezeigt ist, können Proben in Glasampullen unter Argon eingeschmolzen werden. Hierzu werden die entsprechenden Präparate in der Glove Box eingefüllt und die mit einer Schliffkappe verschlossene Umfüllapparatur an die Vakuumapparatur angeschlossen. Durch Drehen der Umfüllapparatur wird die jeweils gewünschte Probenmenge unter strömendem Argon in die Ampulle überführt, die dann mit einem Brenner abgeschmolzen werden kann.

Für das Tempern von mit Proben gefüllten Tiegeln unter strömendem Argon wurde eine ähnliche, längere, aus Quarz gefertigte Apparatur ohne Ampullenansatz verwendet. Dieses Reaktionsrohr wurde in einen senkrecht stehenden, unten mit Asbest verschlossenen Röhrenofen gestellt und an die Vakuumapparatur angeschlossen. Auf dem oberen Schliff wurde eine Kappe mit einer angeschmolzenen Glaskapillaren befestigt, mit dessen Hilfe beim Tempern unter strömendem Argon das Eindringen von Luft verhindert wird.

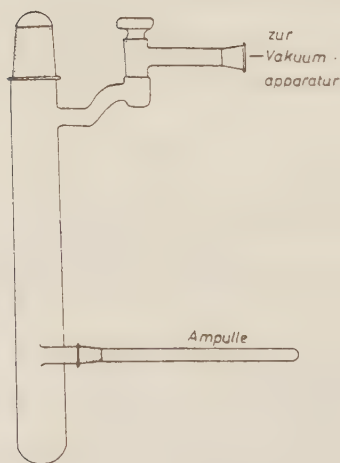


Abb. 6: Umfüllapparatur

2. Röntgenographische Untersuchungen

Die Röntgenbeugung ist eines der wichtigsten Hilfsmittel zur Charakterisierung kristalliner Festkörper. Zur photographischen Registrierung der auftretenden Interferenzmaxima bei Pulveruntersuchungen nach dem GUINIER-Verfahren stand eine Kamera der Firma ENRAF NONIUS (Modell 552) zur Verfügung. Alle Guinier-Aufnahmen wurden mit $\text{Cu}_{K\alpha_1}$ -Strahlung und SiO_2 als Eichstandard angefertigt. Luftempfindliche Proben wurden für die röntgenographischen Untersuchungen in Kapillaren aus Lindemannglas unter Argon eingeschmolzen.

Gelegentlich wurden auch mit den vorhandenen Debye-Scherrer-Kameras (PHILIPS, Durchmesser 57,3 mm) Übersichtsaufnahmen angefertigt.

Für die Auswertung der Guinier-Aufnahmen stand ein optisches Messgerät der Firma ENRAF NONIUS zur Verfügung. Die Intensitäten der Beugungsreflexe wurden mit einem Photometer (ZEISS) ermittelt. Darüber hinaus konnte auf vorhandene Computerprogramme ("SINA", "ASIN", "POWD") zurückgegriffen werden, mit deren Hilfe Gitterkonstantenberechnungen, Ausgleichsrechnungen nach dem "Least-Square"-Verfahren und Pulverintensitätsrechnungen am Großrechner CD CYBER 175 im Rechenzentrum der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt werden konnten.

Im Rahmen der Einkristalluntersuchungen wurden Schwenk-, Drehkristall-, Weißenberg-, Precession- und Laue-Aufnahmen angefertigt. Intensitätsmessungen der Beugungsreflexe von Einkristallen konnten am Institut für Kristallographie der Ruhr-Universität Bochum mit einem automatischem Vierkreisdiffraktometer durchgeführt werden. Für Strukturrechnungen am Computer CD CYBER 175 stand das Programm SHELX 76 zur Verfügung.

Weitergehende Informationen bezüglich röntgenstrukturanalytischer Arbeitsmethoden sind der entsprechenden Fachliteratur zu entnehmen (z.B. 24,25).

3. Differentialthermoanalytik (DTA) und Differentialthermogravimetrie (DTG)

Im Bereich der Festkörperchemie wird die DTA in erster Linie zum Erstellen von Phasendiagrammen angewendet, da mit ihrer Hilfe Schmelzvorgänge verfolgt und die Temperaturen von Phasenumwandlungen und chemischen Reaktionen ermittelt werden können. Das Prinzip der Differentialthermoanalyse besteht darin, Effekte zu messen, die mit Enthalpieänderungen verbunden sind (Modifikationsumwandlungen, Schmelz-, Sublimations- und Verdampfungsvorgänge, chemische Reaktionen, Zersetzungen oder Änderungen der magnetischen Eigenschaften). Hierzu wird die zu unter-

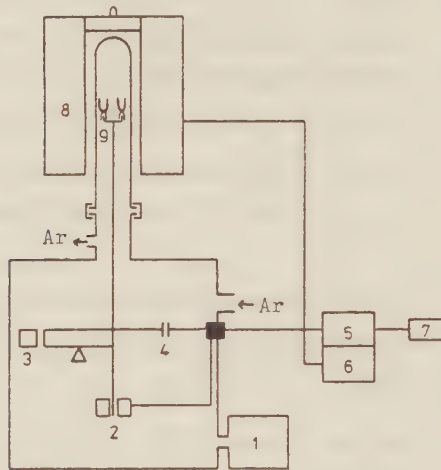
suchende Probe neben einer Inertsubstanz, die im untersuchten Temperaturbereich keine der oben erwähnten Effekte aufweisen darf, einem kontinuierlichen Aufheiz- bzw. Abkühlprozeß unterworfen. Bedingt durch Wärmeverbrauch oder Wärmeabgabe wird bei einer auftretenden Enthalpieänderung die Probensubstanz eine von der Inertsubstanz verschiedene Temperatur haben. Diese Temperaturdifferenz wird gemessen und mit einem Schreiber aufgezeichnet. Bei gleichzeitiger Registrierung der Temperatur des Probenraumes kann der beobachtete Effekt der entsprechenden Temperatur zugeordnet werden.

Bei der Differentialthermogravimetrie (DTG) wird kombiniert mit der DTA die Gewichtsänderung der zu untersuchenden Probe registriert. Hierdurch können detailliertere Informationen über die Art der beobachteten Effekte (z.B. Zersetzung) erhalten werden.

Für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit stand ein Simultan-Thermo-Analysengerät der Firma NETZSCH, Modell STA 429 zur Verfügung.

Mit diesem Gerät lassen sich kombinierte DTA- und DTG-Messungen wahlweise unter Vakuum als auch unter Schutzgasen bzw. reaktiven Gasen durchführen. Den

schematischen Aufbau der verwendeten DTA-Anlage zeigt Abb. 7.



- 1 Pumpe
- 2 Gewichtskompensation
- 3 Magnetdämpfung
- 4 induktiver Aufnehmer
- 5 Meßverstärker
- 6 Steuerteil
- 7 Schreiber
- 8 Ofenteil
- 9 Probenträger mit Tiegeln

Abb. 7: Schematischer Aufbau der DTA/DTG-Apparatur

Die DTA/DTG-Apparatur besteht aus:

- einem Ofenteil mit Probenhalterung, die auf dem Waagebalken befestigt ist;
- einem Steuerteil für den Ofen, mit dem verschiedene Aufheiz- bzw. Abkühlraten programmiert werden können;

- der Waage;
- einem Pumpenstand ($1,3 \cdot 10^{-8}$ bar);
- einem Meßverstärker;
- einem Sechskanalkompensationsschreiber.

Bei luftempfindlichen Substanzen wurde die Proben-
vorbereitung für die DTA-Untersuchungen (Herstellen
der Mischungen, Wiegen und Füllen der Tiegel) in der
Glove Box vorgenommen. Die Probenbehälter wurden mit
einem Deckel verschlossen, der in der Mitte ein Loch
von ca. 1 mm Durchmesser hat. Beim Aufsetzen auf den
DTA-Probenträger und vor dem Einschleusen in die
Glove Box sind die Tiegel notwendigerweise der Luft
ausgesetzt. Das Argonpolster zwischen Substanz und
Deckel reicht aber aus, um einige Zeit einen Luft-
kontakt der Probe wirksam zu verhindern.

Nach den DTA-Untersuchungen wurden die Tiegel in
evakuierten Umfüllapparaturen in die Glove Box ein-
geschleust (vgl. S. 64).

Wie bereits erwähnt, weisen die Alkalimetalloxide
eine extreme Reaktivität gegenüber allen herkömm-
lichen Tiegelmateriellen auf. Daher waren zur Lö-
sung dieses Problems gesonderte Untersuchungen
nötig, die an späterer Stelle erläutert werden
sollen.

Alle DTA-Untersuchungen wurden mit Al_2O_3 als Inertsubstanzen durchgeführt.

Für weitere Einzelheiten hinsichtlich differentialthermoanalytischer Arbeitsmethoden sei auf die Gerätebeschreibung der Firma NETZSCH und andere weiterführende Literatur verwiesen (26,27).

4. Pyknometrische Dichtebestimmung

Zur Dichtebestimmung wurde ein Pyknometer unter Argon (Glove Box) mit der luftempfindlichen Substanz gefüllt. Als Sperrflüssigkeit wurde über Natrium und Molekularsieb getrocknetes Petroleum verwendet.

Die Kenntnis ihrer Dichte ist für die Strukturbestimmung einer Substanz hilfreich. Hat man aus der Röntgenuntersuchung das Volumen V der Elementarzelle bestimmt, kann man mit der Dichte d_{exp} und dem Molekulargewicht M die Zahl der Formeleinheiten Z in der Elementarzelle bestimmen.

$$Z = \frac{d_{\text{exp}} \cdot V \cdot N_L}{M} \quad (N_L = 6,0225 \cdot 10^{23})$$

Experimentell ermittelte Dichten sind aufgrund der "Totvolumina", die nicht mit Petroleum gefüllt wurden, meist etwas kleiner als röntgenographisch bestimmte Dichten ($d_{\text{rö}}$).

5. Analytische Methoden

Neben röntgenographischen Untersuchungen wurde zur Reinheitskontrolle der Alkalimetalloxide das von RENGADE, KLEMM und BRAUER in diesem Zusammenhang beschriebene Verfahren der acidimetrischen Titration angewandt (28-31). Hierzu wurden die Proben in H_2O gelöst und die entstandenen Hydroxide mit 0,1 n HCl und Bromthymolblau als Indikator titriert.

Wie bereits erwähnt, verhalten sich die Alkalimetall-oxide gegenüber herkömmlichen Tiegelmaterialien extrem reaktiv. Deshalb war es erforderlich, nach Temper- und DTA-Versuchen die entsprechenden Substanzen auf das Vorhandensein von durch solche Nebenreaktionen entstandenen Verunreinigungen zu überprüfen. Für die verwendeten Tiegelmaterialien wurden hierzu einfach durchzuführende, empfindliche qualitative Analysenverfahren gewählt (32). Silber (Ag-Tiegel) läßt sich in der zu untersuchenden Substanz leicht als AgCl nachweisen. Verunreinigungen durch Aluminium (Korund-Tiegel) können mit Morin bzw. durch Ausfällen als $Al(OH)_3$ identifiziert und Nickel mit Diacetyldioxim nachgewiesen werden.

Darüber hinaus läßt sich das Vorhandensein von Peroxiden mit Hilfe der Oxidationsreaktionen von KJ zu J_2 oder des Titanylkatons $(TiO)^{2+}$ zum gelb gefärbten $(TiO_2)^{2+}$ leicht überprüfen.

III. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER AUSGANGSSUBSTANZEN

Im folgenden Kapitel soll die Darstellung der als Ausgangsverbindungen für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit benötigten Alkalimetalloxide etwas ausführlicher beschrieben werden, da man sich für die Handhabung und Herstellung dieser Substanzen aufgrund ihrer Eigenschaften und des erforderlichen apparativen Aufwandes einiges an präparativer Erfahrung aneignen muß. Im wesentlichen handelt es sich dabei um die im Lehrbuch von BRAUER (33) beschriebenen Verfahren, die jedoch teilweise etwas modifiziert sind.

1. Darstellung von Li_2O

Li_2O ist durch thermischen Abbau im Vakuum aus anderen Lithiumverbindungen relativ leicht erhältlich. Als besonders geeignet und einfach hat sich der Abbau von $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ erwiesen. In einem Korundschiffchen werden ca. 10 g $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (MERCK) im Vakuum langsam auf 370 K aufgeheizt und zur Entfernung des Hydratwassers 1 Stunde bei dieser Temperatur getempert. Danach wird über einen Zeitraum von mehreren Stunden die Temperatur auf ca. 1000 K erhöht und das Präparat 36 Stunden im Vakuum bei laufender Pumpe getempert. Voraussetzung für das Gelingen der Präparation ist neben einem guten Vakuum ein möglichst langsames Aufheizen der Apparatur, weil hierdurch

einer zu schnellen Hydratwasserabgabe vorgebeugt wird, die ein Verspritzen des Präparates zur Folge hätte. Darüber hinaus wird durch ein möglichst langsames Aufheizen zur Solltemperatur von 1000 K das Aufschmelzen des LiOH verhindert, was insofern vorteilhaft ist, weil ein geschmolzenes Reaktionsprodukt bei fortgeschrittener Wasserabspaltung, bedingt durch den steigenden Anteil an höherschmelzendem Li_2O , erstarren würde und aus dem verbleibenden festen Schmelzkuchen kein quantitativer Abbau zum gewünschten, reinen Li_2O mehr erfolgen kann. Aus ungeschmolzenem, pulverförmigem LiOH erhält man wesentlich reinere Endprodukte. Eventuell muß man das Präparat nach dem ersten Tempern in einem Mörser fein zerreiben und ein zweites Mal im Vakuum erhitzen.

Gegen Ende der Reaktion wird die Temperatur auf 1100 K gesteigert. Da bei dieser Temperatur bereits eine merkliche Sublimation des Li_2O zu beobachten ist, sollte jetzt nicht mehr länger als eine Stunde getempert werden, damit eine Zerstörung des Quarzreaktionsrohres verhindert wird. Guinier-Aufnahmen von so dargestelltem rein weißem Li_2O lassen keine Fremdfelxe mehr erkennen.

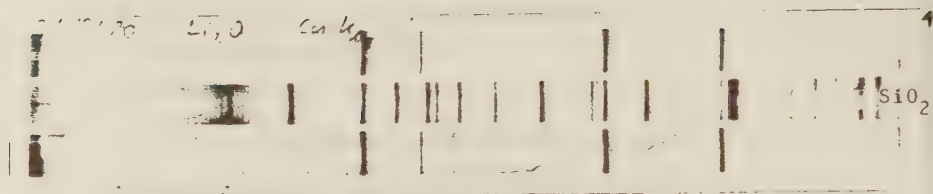


Abb. 8: Guinier-Aufnahme von Li_2O

($\text{Cu}_{K\alpha_1}$ - Strahlung; $\lambda = 154,051 \text{ pm}$)

Tabelle 2: Kubische Indizierung einer Guinier-

Aufnahme ($\text{Cu}_{K\alpha_1}$) von Li_2O ($\lambda = 154,051 \text{ pm}$)

$$a = 461,6(7) \text{ pm}$$

$$a_{\text{Lit.}} = 461,1 \text{ pm} \quad (34,35)$$

Nr.	I_0	h	k	l	$\sin^2 \theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^5$
1	10	1	1	1	8329	8352
2	3	2	0	0	11113	11136
3	9	2	2	0	22266	22272
4	5	3	1	1	30642	30623

Tabelle 2 enthält die Auswertung einer Guinier-Aufnahme von reinem, aus $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ dargestelltem Li_2O . Die Intensitäten der Beugungsreflexe wurden visuell geschätzt.

2. Darstellung von Na_2O

Nach der Methode von KLEMENC, OFNER und WIRTH (36) wird Na_2O durch Umsetzung von metallischem Natrium mit Natriumhydroxid gewonnen:



Für die Durchführung dieser Reaktion muß zunächst handelsübliches Natrium durch Seigern gereinigt werden.

2.1 Seigern von Natrium

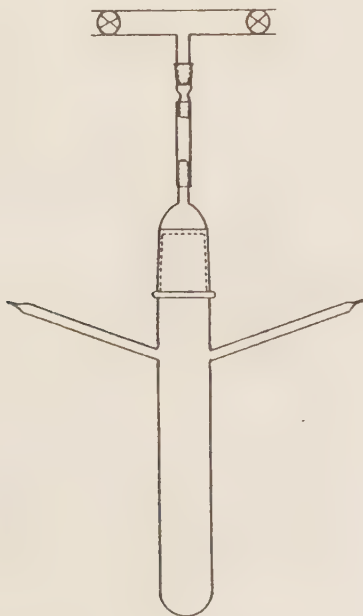


Abb. 9: Apparatur zum Ausseigern von Alkalimetallen

Das Seigern ist eine Methode zur Reinigung von Alkalimetallen (vornehmlich von Natrium und Kalium), für die eine Apparatur aus Duran-Glas benötigt wird, wie sie in Abb. 9 zu sehen ist. Die Seigerapparatur wird mit einer leichten Neigung nach unten horizontal an die Vakuumapparatur angeschlossen und mit Argon beschickt. Man schmilzt die sich im vorderen Teil der Apparatur befindenden Stücke von Rohnnatrium auf und läßt durch leichtes Anheben und Drehen des Seigerrohres das Metall bis zum Erstarren in den hinteren Teil der Apparatur laufen, wobei Verunreinigungen des Metalls an den Glaswandungen haften bleiben.

Nach mehrmaligem Wiederholen dieses Vorgangs läßt man das Natrium in die Ampullen am hinteren Teil der Apparatur fließen, die nach dem Erstarren des Metalls unter Argon abgeschmolzen werden.

2.2 Umsetzung von Natrium mit Natriumhydroxid

Das für die Umsetzung benötigte NaOH wird in einen Nickeltiegel eingewogen, den man vorsichtig in ein unten geschlossenes und oben durch geeignete Schliffe mit der Vakuumanlage verbundenes Reaktionsrohr (Abb. 10) aus Duran-Glas stellt. Selbstverständlich muß die verwendete Apparatur vor der Prä-

paration im Vakuum gründlich ausgeheizt werden, um an den Glaswandungen haftende Feuchtigkeit zu entfernen. Für die anschließenden Arbeitsgänge wird in das Reaktionsrohr Argon eingeleitet, das man mit leichtem Überdruck durch den locker aufgesetzten oberen Schliff strömen läßt. Auf diese Weise ist ein kurzzeitiges Öffnen der Apparatur möglich, ohne daß ein Eindringen von Luft befürchtet werden muß, zumal Argon eine etwas größere Dichte als Luft hat.

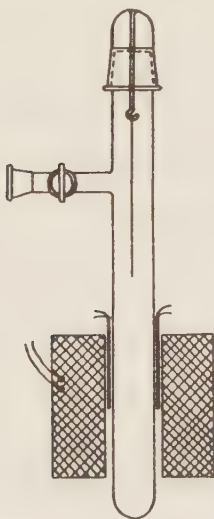


Abb. 10: Reaktionsrohr zur Darstellung von Na_2O

An dem Haken der oberen Schliffkappe wird eine Ampulle mit geseigertem Natrium befestigt, deren Spitze man zuvor abgebrochen hat. Durch vorsichtiges Erwärmen des Reaktionsrohres kann man das Natrium in der Ampulle zum Schmelzen bringen und durch anschließendes, leichtes Evakuieren der Apparatur in den Nickeltiegel tropfen lassen.

Getempert wird mit einem unten verschlossenen Röhrenofen, in dem sich das Reaktionsrohr befindet. Die Reaktion setzt bei ca. 570 bis 590 K ein; der entstehende Wasserstoff wird durch leichtes Evakuieren abgepumpt. Um eine quantitative Umsetzung des eingesetzten NaOH zu gewährleisten, muß ein Überschuß von Natrium verwendet werden, das nach beendeter Reaktion im Hochvakuum bei 650 K abdestilliert wird und sich an den kälteren Stellen der Apparatur niederschlägt. Zur weiteren Entfernung überschüssigen Natriums muß das Produkt in einem Mörser unter Argon zerkleinert und einer Destillation unterworfen werden. Man erhält Na_2O als weißes, pulverförmiges Präparat.

Zur vereinfachten Darstellung von Na_2O kann man statt NaOH auch im Handel erhältliches Na_2O (MERCK), das in erster Linie durch NaOH verun-

reinigt ist, als Ausgangsprodukt einsetzen. Zur Reinigung wird dieses Na_2O mit einem Überschuß an Natrium 12 Stunden bei 530 K getempert und das Metall anschließend im Hochvakuum bei 650 K abdestilliert. Bei dieser Methode kann auf die Verwendung eines Nickeltiegels verzichtet werden, da das Na_2O bei 650 K im Gegensatz zum bei dieser Temperatur bereits geschmolzenem NaOH das Reaktionsrohr noch nicht in nennenswertem Maße angreift.

Na_2O ist durch direkte Oxidation von metallischem Natrium in reiner Form nicht erhältlich, da sich das gleichzeitig bildende Na_2O_2 durch einen Überschuß an Metall nicht leicht quantitativ reduzieren läßt.



Abb. 11: Guinier-Aufnahme von Na_2O ($\text{Cu K}\alpha_1$)

Tabelle 3: Kubische Indizierung einer Guinier-Aufnahme ($\text{Cu}_{K\alpha_1}$) von Na_2O

$$a = 555,5(5) \text{ pm}$$

$$a_{\text{Lit.}} = 556 \text{ pm} \quad (34,37)$$

Nr.	I_o	h	k	l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$
1	7	1	1	1	5759	5768
2	8	2	0	0	7682	7692
3	10	2	2	0	15366	15382
4	3	3	1	1	21152	21150
5	4	2	2	2	23084	23073
6	6	4	0	0	30775	30764
7	1	3	3	1	36516	36532
8	5	4	2	0	38464	38455

3. Darstellung von K_2O

Die Alkalimetalloxide der höheren Homologen werden zweckmäßigerweise durch direkte Oxidation der Metalle gewonnen. Der hierzu benötigte Sauerstoff kann entweder durch thermische Zersetzung definierter Mengen

an HgO freigesetzt oder aus einem Gasdosimeter entnommen werden, dessen Vorratskolben mit im Handel erhältlichem, hochreinem Sauerstoff (MESSER GRIESHEIM; Reinheit 99,999%) gefüllt wird. Das für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit verwendete K_2O wurde durch Oxidation von Kalium mit einem Gasdosimeter hergestellt.

3.1 Destillation von Kalium

Das zur Darstellung von K_2O benötigte metallische Kalium ist im Handel erhältlich, muß aber vor der Verwendung einem geeigneten Reinigungsprozeß unterworfen werden. Hier bietet sich das Verfahren der Hochvakuumdestillation an. Für die zweimalige Destillation des Kaliums wird eine Apparatur aus Duran-Glas benötigt, wie sie in Abb. 12 gezeigt ist.

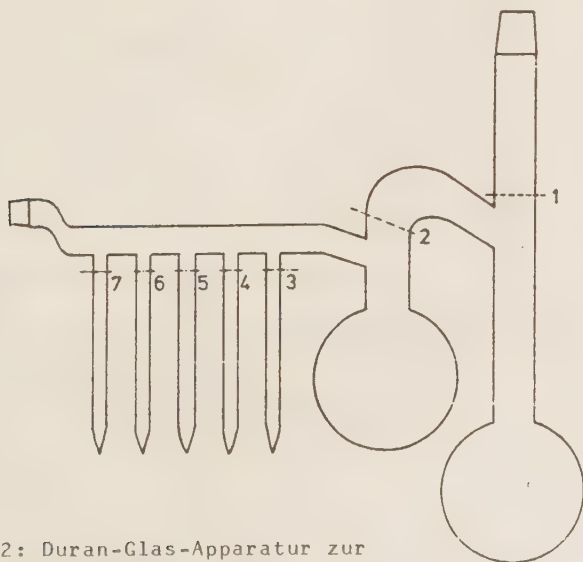


Abb. 12: Duran-Glas-Apparatur zur Destillation der Alkalimetalle

Durch den vertikalen Schliff am rechten Teil der Apparatur wird der erste, tiefer liegende Kolben mit der gewünschten Menge (etwa 20 g) an durch Seigern vorgereinigtem Kalium befüllt. Hierzu werden nach der im Abschnitt 2.2 beschriebenen Methode die Ampullen mit abgebrochener Spitze in die Apparatur gehängt und nach dem Aufschmelzen des Metalls im Vakuum entleert. Anschließend schmilzt man den Schliff an der mit (1) bezeichneten Stelle ab und destilliert das Metall durch vorsichtiges Erhitzen des Kolbens mit einem Handbrenner unter Hochvakuum in den zweiten Kolben. Nach dem Abschmelzen des zweiten Kolbens (Abschmelzstelle 2) wird das Kalium in die Ampullen destilliert, die dann unter Argon abgeschmolzen werden.

Da das Destillieren von Alkalimetallen nicht ungefährlich ist, sind hierzu einige Sicherheitsvorkehrungen zu treffen. Neben dem Tragen geeigneter Schutzkleidung (Gesichtsschutz, Asbesthandschuhe) sollten stets einige Eimer mit trockenem Sand als einzig geeignetes Mittel zum Löschen eines Metallbrandes bereitgehalten werden. Das Erhitzen der Apparatur bei der Destillation muß äußerst vorsichtig geschehen, um ein Erweichen des Glases und ein Zerbersten der Apparatur zu verhindern. Auch

Natrium kann im Prinzip destilliert werden, was jedoch etwas gefährlich ist, da man die Apparatur, bedingt durch den höheren Siedepunkt von Natrium, höher Erhitzen muß.

3.2 Oxidation von Kalium mit einem Gasdosimeter

Den apparativen Aufbau für die Präparation von K_2O zeigt die Abb. 13.

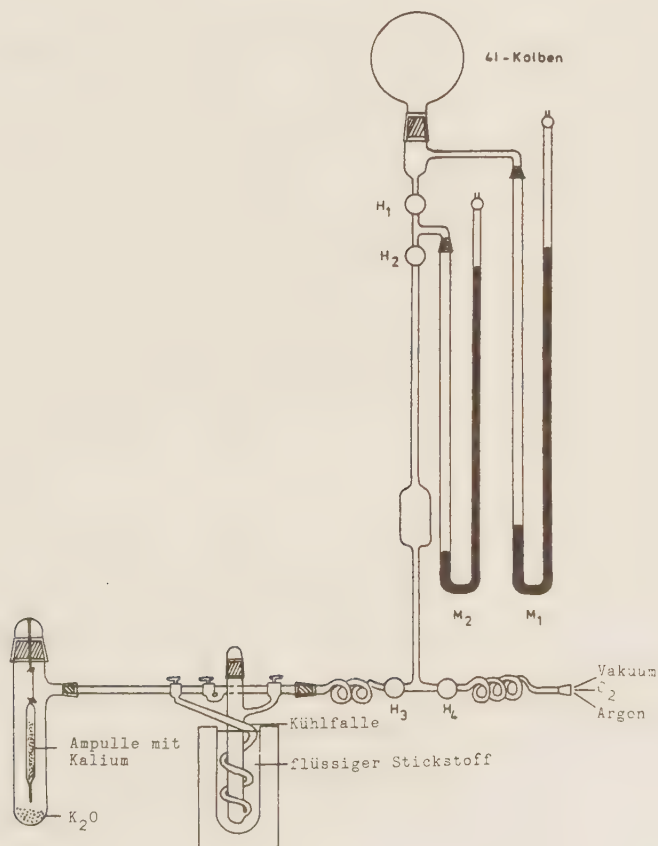


Abb. 13: Apparativer Aufbau zur Oxidation von Alkalimetallen mit einem Gasdosimeter

Bei dieser Darstellungsmethode wird das Alkalimetall mit einer definierten Menge an Sauerstoff oxidiert, der aus einem Vorratskolben bekannten Volumens entnommen wird. Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes ($pV = nRT$) kann dann über die Druckänderung eines angeschlossenen Manometers die verbrauchte Sauerstoffmenge berechnet und kontrolliert werden.

Das Gasdosimeter wird an die Vakuumapparatur angeschlossen und ist über eine Ringkühlfalle mit dem Reaktionsrohr (Abb. 13) verbunden. Die Kühlfalle wird mit flüssigem Stickstoff gefüllt und hat die Aufgabe, letzte Feuchtigkeitsreste aus dem für die Oxidation bestimmten Sauerstoff (MESSER GRIESHEIM; Reinheit 99,999%) zu entfernen. Für das Arbeiten unter Argon ist die Kühlfalle mit einer Ringleitung versehen, so daß bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff kein Argon einkondensieren kann.

Das Alkalimetall wird auf die bereits beschriebene Weise aus der Ampulle in das Reaktionsrohr gebracht. Nach dem Evakuieren der gesamten Apparatur leitet man vorsichtig geringe Mengen Sauerstoff -zu Beginn ca. 10-15 Torr- in das Reaktionsrohr ein. Für das Gelingen der Präparation ist ein kontinuierlicher Reaktionsablauf wichtig. Hierzu wird die Sauer-

stoffzugabe so dosiert, daß die Reaktion aus Sicherheitsgründen einerseits nicht zu heftig abläuft, andererseits aber nicht zum Stillstand kommt, weil sie dann nur sehr schwer erneut in Gang zu bringen ist. Eventuell muß man das Reaktionsrohr etwas erwärmen und durch leichtes Drehen um die Schliffverbindung weiteres, nicht reagiertes flüssiges Metall an die Oberfläche des Reaktionsgutes befördern. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsprodukt grob zerkleinert und 12 Stunden bei 530 K unter Argon getempert. Da die Reaktion mit einem Unterschub von ca. 5% Sauerstoff durchgeführt wird, können die als Nebenprodukte gebildeten Peroxide mit dem überschüssigen Metall zum gewünschten K_2O reduziert werden. Anschließend destilliert man das überschüssige Kalium im Hochvakuum bei ca. 600 - 620 K ab. So dargestelltes K_2O ist weiß und zeigt nach intensivem Zerreiben in einem Mörser eine leicht rötliche Färbung.

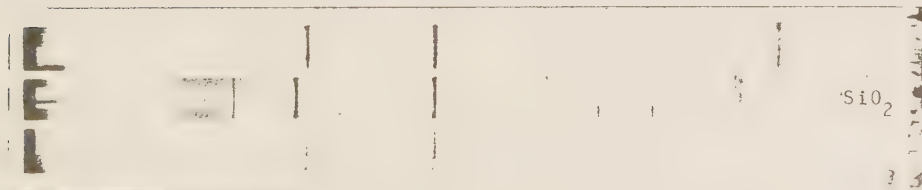


Abb. 14: Guinier-Aufnahme von K_2O ($Cu_{K\alpha_1}$).

Durch direkte Oxidation dargestellte Alkalimetall-oxide enthalten in der Regel einen leichten Überschuß an Metall ($\approx \text{MeO}_{0,49}$), der nur durch mehrmalige Destillation im Hochvakuum weitgehend zu entfernen ist. Ein geringer Überschuß an Metall ist jedoch von Vorteil, weil er bei späteren Untersuchungen einer Peroxidbildung durch Spuren eingeschleppten Sauerstoffs vorbeugt und auf diese Weise die aggressive oxidierende Wirkung der Alkalimetall-oxide gegenüber metallischen Tiegelmaterialien etwas verringert.

Tabelle 4: Kubische Indizierung einer Guinier-Aufnahme ($\text{Cu}_{K\alpha_1}$) von K_2O

$$a = 643,3(5) \text{ pm}$$

$$a_{\text{Lit.}} = 643,6(3) \text{ pm} \quad (34,38)$$

Nr.	I_0	h	k	l	$\sin^2 \theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^5$
1	4	1	1	1	4272	4301
2	9	2	0	0	5703	5734
3	10	2	2	0	11441	11469
4	1	3	1	1	15744	15769
5	7	2	2	2	17187	17203
6	8	4	0	0	22965	22937
7	7	4	2	0	28688	28671
8	7	4	2	2	34411	34406

4. Darstellung von Rb_2O und Cs_2O

Die für die Präparation von Rb_2O und Cs_2O benötigten Metalle wurden durch Reduktion von RbCl bzw. CsCl mit Calcium gewonnen.

4.1 Reduktion von RbCl und CsCl mit Calcium

Abb. 15 zeigt den schematischen Aufbau der für die Darstellung von Rubidium und Cäsium verwendeten Duran-Glasapparatur.

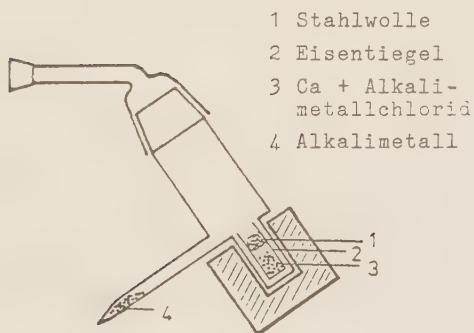


Abb. 15: Apparatur zur Reduktion von RbCl und CsCl

Man mischt eine abgewogene, im Trockenschrank bei ca. 420 K vorgetrocknete Menge von RbCl (CsCl) (MERCK; 99,5%) locker mit der erforderlichen Menge an Ca-Spänen (MERCK; 98,5%), füllt die Mischung in einen eisernen Einsatztiegel und verschließt dessen Öffnung durch einen Bausch feindrätiger Stahlwolle. Mit einem Ansatz lassen sich in dieser Apparatur etwa 35 g RbCl bzw. 50 g CsCl mit der entsprechenden Menge Ca umsetzen.

Man bringt den gefüllten Eisentiegel zunächst in das Reaktionsrohr, das dann in einen unten verschlossenen Röhrenofen gestellt und mit leichter Neigung (siehe Abb. 15) an die Vakuumapparatur angeschlossen wird.

Das Reaktionsrohr wird zunächst langsam im Hochvakuum bis 520 K aufgeheizt und 2 Stunden bei dieser Temperatur getempert, um Feuchtigkeitsreste aus Apparatur und Reaktionsgut zu entfernen. Anschließend wird die Temperatur sehr vorsichtig weiter erhöht. Bei etwa 770 K sind erste Metallabscheidungen an der Wandung des Reaktionsrohres zu beobachten. Die Hauptmenge des reduzierten Metalls destilliert bei 870 bis 920 K über und durch vorsichtiges Aufheizen bis ca. 980 - 990 K kann eine weitere Steigerung der Ausbeute erzielt werden. Hierbei ist jedoch zu be-

achten, daß Duran-Glas bereits bei 920 K zu erweichen beginnt. Bei Erreichen dieser Temperatur legt sich daher das Glas im Vakuum um den Eisentiegel. Da zu hohe Temperaturen eine Implosion des Reaktionsrohres zur Folge haben können, ist eine sorgfältige Temperaturkontrolle wichtig. Die Apparatur sollte keinesfalls auf mehr als 980 - 990 K erhitzt werden.

Nach beendeter Reduktion erwärmt man den oberen Teil der Apparatur, damit an den Wandungen haftendes Metall schmilzt und in die Ampulle läuft, die dann unter Argon abgeschmolzen wird.

4.2 Oxidation von Rubidium und Cäsium

Das so dargestellte Rubidium und Cäsium wird dann in der bei der Oxidation von Kalium beschriebenen Weise durch zweimalige Destillation einer weiteren Reinigung unterzogen und dann mit dem Gasdosimeter zu Rb_2O und Cs_2O oxidiert. Anschließend werden die Rohprodukte bei 470 K getempert und das überschüssige Metall bei 490 - 520 K abdestilliert.

So dargestelltes Rb_2O ist von leicht grünlicher Färbung, während Cs_2O orangerote, schuppenförmige Kristalle bildet.



Abb. 16: Guinier-Aufnahme von Rb_2O ($\text{Cu}_{K\alpha_1}$)



Abb. 17: Guinier-Aufnahme von Cs_2O ($\text{Cu}_{K\alpha_1}$)

Tabelle 5: Kubische Indizierung einer Guinier-Aufnahme ($\text{Cu}_{K\alpha_1}$) von Rb_2O

$$a = 676,0(5) \text{ pm}$$

$$a_{\text{Lit.}} = 675,5(5) \text{ pm} \quad (30,34,39)$$

Nr.	I_0	h	k	l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$
1	1	1	1	1	3883	3895
2	9	2	0	0	5192	5193
3	10	2	2	0	10377	10386
4	6	2	2	2	15562	15579
5	5	4	0	0	20744	20772
6	8	4	2	0	25946	25965
7	8	4	2	2	31159	31158
8	6	4	4	0	41579	41544

Da für die späteren Untersuchungen die Gitterkonstanten, Atomabstände, Molvolumina etc. benötigt werden, sind in der nachfolgenden Tabelle (Tab. 6) die diesbezüglichen Größen aus den eigenen Untersuchungen zusammengefaßt:

	a [pm]	Z	$V_m[\text{cm}^3]$	$d_{\text{rö}}[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}]$	Me-O [pm]	Me-Me [pm]	O-O [pm]
Li_2O	461,6	4	59,26	2,02	200	230	326
Na_2O	555,5	4	103,00	2,41	240	277	392
K_2O	643,3	4	160,40	2,35	279	322	455
Rb_2O	676,0	4	186,13	4,01	293	338	478
Cs_2O	$a=425,5$ $c=1900,3$	3	179,7	4,68	268	418	425

Tabelle 7: Hexagonale Indizierung einer Guinier-Aufnahme ($\text{Cu}_{K\alpha_1}$) von Cs_2O

$a = 425,5(5) \text{ pm}$ $c = 1900,3(7) \text{ pm}$
 $a_{\text{Lit.}} = 425,6 \text{ pm}$ $c_{\text{Lit.}} = 1899 \text{ pm (4)}$
 $-h + k + l = 3n$

Nr.	I_0	h	k	l	$\sin^2 \theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^5$
1	1	0	0	3	1460	1479
2	8	0	1	2	4982	5026
3	10	0	0	6	5870	5915
4	9	1	0	4	6945	6998
5	7	1	1	0	13051	13107
6	9	0	1	8	14800	14884
7	4	2	0	2	18097	18133
8	5	1	1	6	19005	19021
9	3	0	2	4	20084	20104
10	6	1	0	10	20806	20799
11	4	0	0	12	23653	23659
12	2	0	1	11	24237	24249
13	4	2	0	8	28015	27991
14	3	1	2	2	31182	31239
15	1	1	0	13	32122	32135
16	3	2	1	4	33235	33211
17	3	0	2	10	33932	33905
18	9	1	1	12	36814	36766
19	1	3	0	0	39356	39320
20	3	1	2	8	41124	41097

IV. UNTERSUCHUNGEN AN $\text{CsOH} \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Obwohl die Ausführungen des folgenden Kapitels die Thematik der vorliegenden Arbeit nicht unmittelbar betreffen, stehen sie doch in Zusammenhang zu den alternären Interalkalimetalloxiden durchgeführten Untersuchungen, so daß auf die Besprechung dieser Versuchsergebnisse nicht verzichtet werden soll, da sich hieraus einige interessante Aspekte für den Gang der eigentlichen Arbeiten ergeben haben.

Bei ersten differentialthermoanalytischen und röntgenographischen Untersuchungen des Systems $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ (19) wurde eine Verbindung beobachtet, deren Guinier-Aufnahmen mit den Gitterkonstanten $a = 454,3 \text{ pm}$ und $c = 445,4 \text{ pm}$ hexagonal indiziert werden konnten. Unter der Annahme, daß es sich um LiCsO handelte, konnte mit Hilfe von Intensitätsrechnungen aus den Beugungslinien der Guinier-Aufnahmen ein Strukturvorschlag für diese Verbindung ausgearbeitet werden. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde jedoch festgestellt, daß die entsprechenden Proben nach abgeschlossener Differentialthermoanalyse an Gewicht zugenommen hatten, was zu dem Verdacht geführt hat, daß es sich bei der neuen Verbindung um ein Hydrolyseprodukt der eingesetzten $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ -Gemenge handelte.

Zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen wurden von JACOBS und BRONGER (47) aus Guinier-Aufnahmen die bis dahin unbekannten Gitterkonstanten von $\text{CsOH} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (mit $x \approx 1$) ermittelt, die erstaunlicherweise mit denen von "LiCsO" nahezu identisch waren ($\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$: hexagonal; $a = 454,1 \text{ pm}$; $c = 444,9 \text{ pm}$). Endgültige Klärung brachten schließlich Einkristalluntersuchungen, nach denen es sich bei der fraglichen Verbindung um Cäsiumhydroxidmonohydrat handelt (44-46). Erwähnenswert ist die Tatsache, daß die im Rahmen des Strukturvorschlags für "LiCsO" ermittelten Cäsium- und Sauerstofflagen mit den tatsächlichen Positionen der entsprechenden Teilchen (Cs^+ und OH^-) im $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ weitgehend übereinstimmten. Darüber hinaus konnte natürlich aufgrund der unterschiedlich starken Streuvermögen der beteiligten Atomsorten aus den Reflexintensitäten der zum Zeitpunkt der Untersuchungen am System $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ zur Verfügung stehenden Guinier-Aufnahmen keine Information über Lage und Existenz des leichten Lithium-, eines zweiten Sauerstoff- oder gar eines Wasserstoffteilchens im "LiCsO" erhalten werden.

Interessanterweise wurde im Verlauf der weiteren präparativen Arbeiten zur Darstellung von LiCsO bei den sich gebildeten Cäsiumhydroxidhydraten signifikante Unterschiede in der Größe der Gitterkonstanten beobachtet,

die sich besonders stark in der c-Achse bemerkbar machten. Dieser Befund hat zu der Überlegung geführt, daß bei dieser Verbindung $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ eine Phasenbreite existieren könnte, die möglicherweise mit einem variierendem Wassergehalt in Zusammenhang steht. Zur Untersuchung dieser Frage wurden Cs_2O -Proben mit definierten Wassermengen hydrolysiert, indem sie mit genau gewogenen Mengen an $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (p.a. MERCK) in einem Mörser unter Argonatmosphäre zerrieben wurden. Das Hydratwasser des $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ reagiert so mit dem Cs_2O und es bilden sich Cäsiumhydroxidhydrate mit vorgegebenem Wassergehalt. Die orangerote Farbe des Cs_2O ändert sich dabei in ein blaßes Gelb. Die Abb. 18-22 und die Tabellen 8-13 geben einen Überblick über die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen dieser Präparate.



Abb. 18: Guinier-Aufnahme von $\text{CsOH} \cdot 0,88\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cu}_{K\alpha_1}$)



Abb. 19: Guinier-Aufnahme von $\text{CsOH} \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cu}_{K\alpha_1}$)

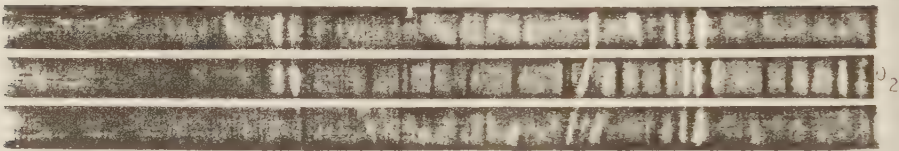


Abb. 20: Guinier-Aufnahme von $\text{CsOH} \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cu}_{K\alpha_1}$)

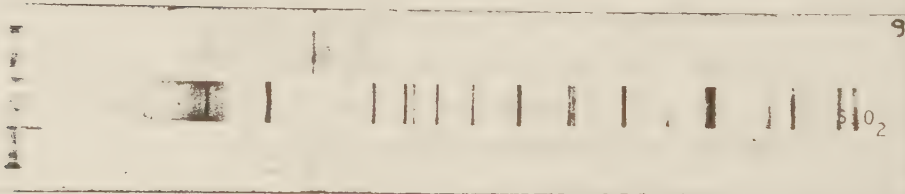


Abb. 21: Guinier-Aufnahme von $\text{CsOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cu}_{K\alpha_1}$)

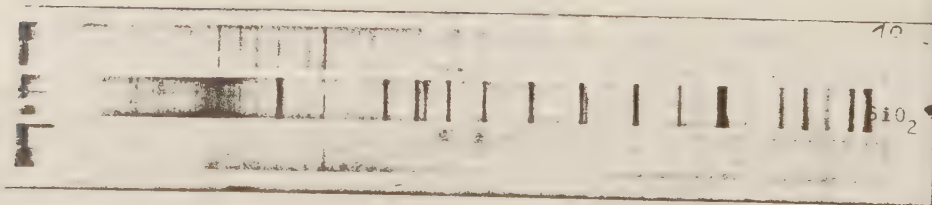


Abb. 22: Guinier-Aufnahme von $\text{CsOH} \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cu}_{K\alpha_1}$)

Tabelle 8: Hexagonale Indizierung einer Guinier-
Aufnahme ($\text{Cu}_{K\alpha_1}$) von $\text{CsOH} \cdot 0,88\text{H}_2\text{O}$

$$a = 454,7(8) \text{ pm}$$

$$c = 446,2(8) \text{ pm}$$

Nr.	I_0	h	k	l	$\sin^2 \theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^5$
1	2	0	0	1	2963	2980
2	9	1	0	0	3816	3826
3	10	1	0	1	6787	6807
4	7	1	1	0	11442	11479
5	1	0	0	2	11889	11921
6	5	1	1	1	14437	14460
7	2	2	0	0	15316	15306
8	5	1	0	2	15756	15747
9	5	2	0	1	18288	18286
10	4	1	1	2	23394	23400
11	2	2	1	0	26762	26785
12	5	2	0	2	27228	27227
13	2	2	1	1	29780	29765
14	1	1	0	3	30657	30648
15	1	3	0	0	34447	34438
16	2	2	1	2	38725	38706

Tabelle 9: Hexagonale Indizierung einer Guinier-
Aufnahme ($\text{Cu}_{K\alpha_1}$) von $\text{CsOH} \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$

$$a = 455,5(8) \text{ pm}$$

$$c = 445,5(8) \text{ pm}$$

Nr.	I_o	h	k	l	$\sin^2 \theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^5$
1	2	0	0	1	2987	2989
2	9	1	0	0	3803	3813
3	10	1	0	1	6781	6802
4	7	1	1	0	11430	11438
5	1	0	0	2	11929	11957
6	5	1	1	1	14412	14427
7	2	2	0	0	15253	15251
8	5	1	0	2	15779	15770
9	5	2	0	1	18229	18240
10	4	1	1	2	23430	23395
11	2	2	1	0	26682	26689
12	5	2	0	2	27214	27208
13	2	2	1	1	29685	29678
14	1	1	0	3	30712	30717

Tabelle 10: Auswertung einer Guinier-Aufnahme von



a) Hexagonale Indizierung von $\text{CsOH} \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$

$$a = 454,8(8) \text{ pm}; \quad c = 438,0(8) \text{ pm}$$

b) Orthorhombischer Indizierungsvorschlag
für " $\text{CsOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ "

$$a = 558,7(9) \text{ pm}; \quad b = 667,3(9) \text{ pm}$$

$$c = 394,5(9) \text{ pm}$$

Nr.	I_o	h k l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$	Substanz
1	2	0 0 1	3073	3092	a)
2	9	1 0 0	3823	3824	a)
3	10	1 0 1	6903	6916	a)
4	7	1 1 0	11447	11471	a)
5	1	0 0 2	12322	12369	a)
6	5	1 1 1	14545	14563	a)
7	2	2 0 0	15262	15294	a)
8	5	1 0 2	16173	16192	a)
9	5	2 0 1	18394	18386	a)
10	4	1 1 2	23871	23839	a)
11	2	2 1 0	26719	26765	a)
12	5	2 0 2	27669	27663	a)
13	2	2 1 1	29852	29857	a)
14	1	1 0 3	31648	31653	a)
15	4	1 1 3	39330	39300	a)
16	8	1 1 0	3233	3233	b)
17	6	0 1 1	5166	5144	b)
18	10	1 1 1	6948	7045	b)
19	4	2 1 0	8968	8936	b)
20	3	0 3 0	12002	11990	b)
21	3	0 3 1	15799	15801	b)
22	3	1 0 2	17159	17147	b)
23	2	3 0 1	20957	20919	b)
24	2	1 1 3	37560	37537	b)

Tabelle 11: Orthorhombischer Indizierungsvorschlag
für eine Guinier-Aufnahme ($\text{Cu}_{K\alpha_1}$) von
 $\text{CsOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

a = 553,3(7) pm; b = 662,2(7) pm
c = 391,5(7) pm

Nr.	I_o	h	k	l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$
1	8	1	1	0	3283	3291
2	4	0	0	1	3897	3870
3	6	0	1	1	5216	5223
4	10	1	1	1	7063	7161
5	4	2	1	0	9132	9105
6	3	0	3	0	12151	12178
7	2	0	0	2	15470	15479
8	3	0	3	1	16084	16048
9	3	1	0	2	17436	17417
10	2	3	0	1	21310	21312

Tabelle 12: Auswertung einer Guinier-Aufnahme von

$\text{CsOH} \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$:

Orthorhombischer Indizierungsvorschlag für

" $\text{CsOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ "

a = 552,5(7) pm; b = 662,6(7) pm

c = 391,6(7) pm

Nr.	I_o	h	k	l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$
1	8	1	1	0	3268	3295
2					3447	
3					3628	
4	4	0	0	1	3900	3869
5					4437	
6	6	0	1	1	5214	5221
7					5410	
8					6320	
9					6668	
10	10	1	1	1	7073	7165
11	4	2	1	0	9153	9126
12					11447	
13	3	0	3	0	12150	12163
14					14955	
15	2	0	0	2	15456	15478
16	3	0	3	1	16060	16033
17	3	1	0	2	17461	17421

Tabelle 13: Gitterkonstanten der $\text{CsOH} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ - Phasen

x	$\text{CsOH} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ hexagonal (a,c in pm)	$\text{CsOH} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ orthorhomb. (a,b,c in pm)
0,88	a = 454,7 c = 446,7	
0,75	a = 455,5 c = 445,5	
0,6	a = 454,8 c = 438,0	a = 558,7 b = 667,3 c = 394,5
0,5		a = 553,7 b = 662,2 c = 391,5
0,25		a = 552,5 * b = 662,6 c = 391,9

* und Reflexe einer weiteren, unbekannten Substanz

Betrachtet man die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung von $\text{CsOH} \cdot 0,88 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CsOH} \cdot 0,75 \text{H}_2\text{O}$ (Tab. 8 u. 9), so sind hier noch keine signifikanten Unterschiede zu den Gitterkonstanten von $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

festzustellen. $\text{CsOH} \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}$ zeichnet sich jedoch durch eine erhebliche Kontraktion der c-Achse aus (Tab.10). Darüber hinaus enthält die Guinier-Aufnahme dieses Präparates eine Reihe Fremdreﬂexe geringerer Intensität. Für diese separaten Reﬂexe wurde eine eigene orthorhombische Indizierung gefunden, für die nach einer Ausgleichsrechnung die gemessenen mit den berechneten $\sin^2\theta$ -Werten gut übereinstimmen. Allerdings ist zu bemerken, daß für diesen Indizierungsvorschlag bei dem Reﬂex (1 1 1) die Abweichungen größer als bei den übrigen Beugungslinien sind.

Die Guinier-Aufnahme von $\text{CsOH} \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ (Tab. 11) enthält schließlich nur noch die "Fremdreﬂexe" der Aufnahme von $\text{CsOH} \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}$, für die sich jedoch bei gleicher orthorhombischer Indizierung deutlich größere Gitterkonstanten ergeben. Auch hier tritt die im Vergleich zu der ansonsten guten Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten $\sin^2\theta$ -Werten größere Abweichung bei dem Reﬂex (1 1 1) auf.

Die Pulveraufnahme von $\text{CsOH} \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ (Tab. 12) zeigt wiederum die Beugungslinien der Guinier-Aufnahme von $\text{CsOH} \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ mit im Rahmen der Meßgenauigkeit identischen Gitterkonstanten. Außerdem treten hier schwache, diffuse Reﬂexe einer weiteren, unbekannten Substanz auf. Wegen des nur geringen Anteils an LiOH

waren dessen Beugungslinien in keiner der Guinier-Aufnahmen zu erkennen.

Proben von CsOH , die auf die gleiche Weise wie die oben beschriebenen Hydroxidhydrate dargestellt wurden, waren röntgenamorph.

Obwohl Untersuchungen hinsichtlich der kristallographischen Eigenschaften erst in neuester Zeit durchgeführt worden sind, ist das System $\text{CsOH}/\text{H}_2\text{O}$ bezüglich der auftretenden Phasen bereits seit 1963 bekannt (41-43). Das von ROLLET und COHEN-ADAD mittels thermodynamischer Untersuchungsmethoden erstellte Phasendiagramm soll zur Interpretation der oben geschilderten Versuchsergebnisse herangezogen werden (Abb. 23).

Man sieht, daß neben den bekannten Phasen $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CsOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CsOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ über die Verhältnisse im Bereich $\text{CsOH}/\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ Unklarheit herrscht. Aus dem Verlauf der Soliduskurve kann man auf die mögliche Existenz einer weiteren Verbindung schließen, die peritektisch schmilzt, über deren Zusammensetzung dem Diagramm jedoch keine Angaben zu entnehmen sind. Diesen Beobachtungen von ROLLET und COHEN-ADAD entsprechen die oben geschilderten röntgenographischen Untersuchungsergebnisse, nach denen in diesem Bereich des Phasendiagramms tatsächlich eine weitere Phase

existiert, die der ungefähren Zusammensetzung $\text{CsOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ entspricht, und für deren Guinier-Aufnahmen ein orthorhombischer Indizierungsvorschlag ausgearbeitet wurde. Ein Vergleich des röntgenographisch bestimmten Zellvolumens von " $\text{CsOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ " mit dem aus den BILTZSCHEN Inkrementen (48) abgeschätztem Volumen der Elementarzelle unterstützt diesen Befund ($V_{\text{rö}}$: $86,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$; V_{Biltz} für $Z = 2$: $85 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

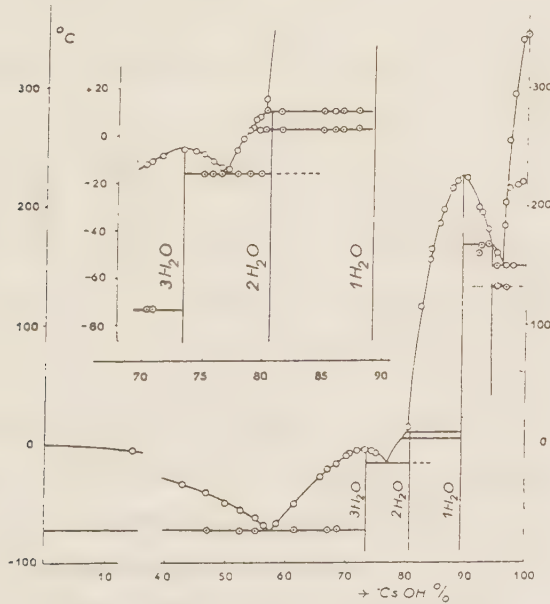


Abb. 23: Phasendiagramm von $\text{CsOH}/\text{H}_2\text{O}$ nach
ROLLET und COHEN-ADAD (41)

Für die Verbindungen CsOH und " $\text{CsOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ " müssen jedoch erhebliche Phasenbreiten existieren, wofür die Auswertung der Guinier-Aufnahme von $\text{CsOH} \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ spricht (Tab. 10). In diesem Substanzgemisch aus $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und " $\text{CsOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ " zeigt sich beim $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ eine erhebliche Kontraktion der hexagonalen c-Achse, während für die Reflexe von " $\text{CsOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ " signifikant größere Gitterkonstanten berechnet werden als aus der Guinier-Aufnahme von $\text{CsOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (Tab.11), in der man nur die Beugungslinien der "reinen Verbindung $\text{CsOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ " sehen kann. Dieser Sachverhalt kann ein Anhaltspunkt für eine Mischkristallbildung sein.

Die oben erläuterten Beobachtungen sollen nicht dahin gehend interpretiert werden, daß durch sie eine quantitative Erfassung des Zusammenhangs zwischen Hydratwassergehalt des Cäsiumhydroxids und den Gitterkonstanten der auftretenden Phasen erreicht werden kann. Hierzu sind detailliertere präparative Untersuchungen der beobachteten $\text{CsOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Phasen erforderlich. Die Schwierigkeit besteht aber darin, eine genaue Dosierung des zur Hydrolyse des Cs_2O erforderlichen Wassergehaltes zu erreichen, weil große Mengen an Cs_2O mit sehr kleinen Mengen an $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ umgesetzt werden müssen und daher eine Homogenisierung der Proben durch Verreiben in einem Mörser schwierig ist. Zur Lösung dieses Problems müßten aufwendigere präparative Methoden ange-

wandt werden. Darüber hinaus zeigten die Guinier-Aufnahmen der dargestellten Präparate teilweise recht diffuse Reflexe, weshalb man bei einer weitergehenden Interpretation der Ergebnisse bezüglich einer quantitativen Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Zusammensetzung und Gitterkonstanten der auftretenden Phasen Zurückhaltung üben muß. Trotzdem sollte auf die Ausführung der oben erläuterten, bisher unbekannten Beobachtungen nicht verzichtet werden, da sie eine interessante Ergänzung bereits bekannter Ergebnisse sind und zu einer weiteren Aufklärung des Systems $\text{CsOH}/\text{H}_2\text{O}$ hinsichtlich der auftretenden Phasen und deren strukturellen Eigenschaften anregen und beitragen könnten.

Für die Untersuchungen an ternären Interalkalimetall-oxiden stellte sich nun zunächst die Frage nach den Ursachen der trotz aller Vorsichtsmaßnahmen bei den eingesetzten $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ -Gemengen erfolgten Hydrolyse und wie bei weiteren Arbeiten eine Handhabung der Proben unter absolutem Luftausschluß möglich ist. Auch JACOBS und BRONGER (46) erhielten $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ als ein durch Hydrolyse mit Restfeuchtigkeit entstandenes, unerwünschtes Nebenprodukt, jedoch nicht bei der Darstellung von LiCsO , sondern von CsH .

Die mit der hydrolytischen Zersetzung verbundene Gewichtszunahme wurde bei den entsprechenden Proben nach dem Einschleusen in die Glove Box bemerkt. Zwar läßt es sich nicht vermeiden, daß die Probenbehälter vor und nach der differentialthermoanalytischen Untersuchung kurzzeitig der Luft ausgesetzt sind, doch konnte durch röntgenographische Untersuchungen und Gewichtskontrollen gezeigt werden, daß das zwischen Substanz und Tiegeldeckel befindliche Argonpolster ausreicht, um eine durch Luftzutritt bedingte Veränderung der Probe für mehrere Stunden zu verhindern. Folglich konnten die DTA-Proben nur beim Einschleusen in die Glove Box während des Evakuierens der Schleuse mit Wasserdampf in Berührung gekommen sein. Weitere experimentelle Untersuchungen haben diese Vermutung bestätigt. Daraufhin wurden nach allen weiteren Untersuchungen die DTA-Tiegel in ausgeheizten, evakuierten Umfüllapparaturen eingeschleust, wonach eine Zersetzung der Proben nicht mehr beobachtet wurde. Die Herkunft des Wassers konnte jedoch nicht genau geklärt werden. Möglicherweise desorbiert beim Evakuieren die an den Schleusenwandungen haftende Feuchtigkeit, während das Argonpolster im Tiegel nicht mehr dicht genug ist, um eine Reaktion des Wassers mit der Probe zu verhindern. Unerklärlicherweise wurde eine hydrolytische Zersetzung der Substanzen nach dem Evakuieren der Schleuse aber auch dann beobachtet, wenn die Schleuse vorher

durch mehrstündiges Evakuieren getrocknet wurde, mit Argon gefüllt war und die betreffenden Präparate vom Arbeitsraum der Glove Box aus in die mit Argon gefüllte Schleuse gestellt wurden.

In diesem Zusammenhang sei nochmals darauf hingewiesen, daß der Betrieb der Inertgasanlage MB 50 (M. BRAUN) bezüglich der Reinheit der Argonatmosphäre und der Dichtigkeit von Anfang an mit großen Problemen verbunden war.

Angesichts der in diesem Kapitel beschriebenen Versuchsergebnisse war es notwendig, das System $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ erneut zu bearbeiten. Dazu mußten zunächst weitere Untersuchungen hinsichtlich der umstrittenen thermischen Eigenschaften von Cs_2O durchgeführt und ein geeignetes Tiegelmateriale gefunden werden, das der bei höheren Temperaturen extremen Reaktivität der Alkalimetalloxide standhält.

V. UNTERSUCHUNGEN AN DEN SYSTEMEN $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$

Unter Berücksichtigung der in Kapitel IV erläuterten Ergebnisse und Erfahrungen wurde erneut versucht, LiCsO darzustellen. Zuvor sollte jedoch durch eigene Experimente zur Klärung der in der Literatur erwähnten, umstrittenen thermischen Zersetzung von Cs_2O beigetragen werden, weil solche Nebenreaktionen einen entscheidenden Einfluß auf die Bildung der gesuchten ternären Oxide ausüben können. Außerdem wurde durch DTA-Untersuchungen mit Tiegeln verschiedener Materialien versucht, Probenbehälter zu finden, die gegenüber Alkalimetalloxiden bei höheren Temperaturen resistent sind.

1. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Cs_2O bei höheren Temperaturen

Auf die extreme Reaktivität der Alkalimetalloxide gegenüber allen herkömmlichen Tiegelmaterialien wurde bereits mehrfach hingewiesen. Beim Cs_2O treten die damit verbundenen Probleme jedoch in besonderem Maße auf. Deshalb sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Cs_2O bei höheren Temperaturen nur wenig erforscht und die Angaben in der Literatur teilweise widersprüchlich.

RENGADE (20) hat Cs_2O in Tiegeln aus Silber und Platin unter Vakuum erhitzt und dabei festgestellt,

daß ab 520 K die unzersetzte Verbindung zu sublimieren beginnt. Bei 620 K wird das Verdampfen von metallischem Cäsium gemäß folgender Disproportionierungsreaktion beobachtet:



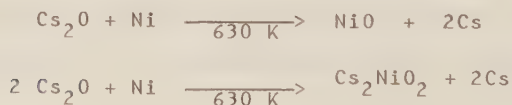
KLEMM und SCHARF (22) haben Cs_2O im Vakuum ($\text{ca. } 10^{-8}$ bar) unter Verwendung eines MgO -Tiegels erhitzt und die sublimierten Produkte mit Hilfe von Röntgenbeugungsaufnahmen analysiert. Die Beobachtungen von RENGAGE konnten teilweise bestätigt werden. Nach den Angaben von KLEMM und SCHARF soll im Temperaturbereich von 620-670 K reines Cs_2O sublimieren, während ein zusätzliches Verdampfen von metallischem Cäsium jedoch erst ab 720 K erfolgt. Bei Temperaturen über 770 K sublimiert schließlich das bei der Disproportionierung gebildete Cs_2O_2 .

Im Gegensatz zu den Beobachtungen von RENGAGE bzw. KLEMM und SCHARF soll Cs_2O_2 nach Untersuchungen von BERARDINELLI und KRAUSS (23) im Vakuum schon bei 570 K unter Bildung von Cs_2O und O_2 zerfallen:



Weil Disproportionierungen und Reaktionen mit den Tiegelmaterialien Gefrierpunktserniedrigungen zur Folge haben, ist auch der Schmelzpunkt von Cs_2O nicht genau bekannt. Nachdem RENGADE (20) nach ersten Untersuchungen mit Probenbehältern aus Platin, Silber und Glas den Schmelzbeginn mit 620 - 670 K angibt, hat er seine Beobachtungen später korrigiert und durch thermoanalytische Messungen einen Schmelzpunkt von ca. 760 K ermittelt (21).

TOUZAIN (9) hat mit Hilfe von DTA-Messungen und Röntgenbeugungsaufnahmen versucht, das thermische Verhalten von Cs_2O genauer zu erfassen. Hierzu wurden aufwendige Untersuchungen mit Tiegeln aus "Pyrex"-Glas, Quarz, Nickel, Silber und Platin durchgeführt. TOUZAIN konnte jedoch keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten. Bei Verwendung von Probenbehältern aus Quarz und "Pyrex"-Glas bildeten sich röntgenamorphe Alkalimetallsilikate, während Nickeltiegel schon bei 630 K gemäß folgender Gleichung angegriffen wurden (49):



Die Umsetzung erfolgte quantitativ. Fraglich ist jedoch, ob man die Reaktion in der von TOUZAIN beschriebenen Weise formulieren kann, denn anderen Beobachtungen zur Folge wird die oxidierende Wirkung der Alkalimetalloxide durch die bei deren Disproportionierung entstehenden Peroxide hervorgerufen (50-53). Interessanterweise erfolgt nach Beobachtungen von RENGAGE diese Disproportionierung bei Verwendung von Silber- oder Platintiegeln im Temperaturbereich von 620-670 K, während sich Cs_2O in Probenbehältern aus Aluminium bereits bei 470 K zersetzt. Daher ist zu vermuten, daß diese Reaktion durch eine katalytische Wirkung des Tiegelmateri- als eingeleitet wird.

Bei DTA-Untersuchungen mit Tiegeln aus Platin und Silber hat TOUZAIN die Bildung von Oxoplatinaten und CsAgO (11,54) als Nebenprodukt beobachtet.

Keiner der im Verlaufe der gesamten Versuchsreihe registrierten DTA-Effekte konnte eindeutig dem Schmelzpunkt des Cs_2O zugeordnet werden. Eine gewisse Reproduzierbarkeit zeigte sich nur für einen Peak, der unter Verwendung von Probenbehältern aus Silber und Platin bei einer Temperatur von 760 K auftrat und von TOUZAIN als ungefähre Schmelztemperatur von Cs_2O angesehen wurde. Andere Ver-

suche haben wiederum gezeigt, daß der Schmelzbeginn schon bei 670 K liegt.

Eigene Untersuchungen wurden zunächst mit DTA-Tiegeln aus Silber, Platin, Gold, Nickel und Sinterkorund durchgeführt. In Übereinstimmung mit der Arbeit von BUNZEL und KOHLMEYER (8), in der eine ganze Reihe verschiedener Tiegelmaterialien auf ihre Eignung als Probenbehälter für Alkalimetall-oxidschmelzen überprüft wurden, hat sich Sinterkorund als am besten geeignet erwiesen. Aber auch Al_2O_3 wird bei höheren Temperaturen von Alkalimetalloxiden angegriffen. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, muß man daher die Versuchsdauer möglichst kurz halten, um unerwünschte Nebenreaktionen soweit wie möglich zu unterdrücken. Zur DTA-Untersuchung wird daher die Probe so schnell wie möglich bis zum Schmelzpunkt erhitzt und sofort danach die Abkühlkurve registriert. Darüber hinaus sollte eine große Zahl von Vergleichsmessungen durchgeführt werden.

Weiterhin standen für die eigenen Arbeiten Tiegel aus gesintertem Schmelzmagnesiagranulat zur Verfügung, die jedoch für DTA-Zwecke nicht zu verwenden waren und aufgrund ihrer Porösität zum Aufschmelzen von Substanzen nur bedingt eingesetzt

werden konnten. Es zeigte sich allerdings, daß MgO nur wenig von den Alkalimetalloxiden angegriffen wurde.

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit den oben angesprochenen Tiegeln lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Bis 660 K konnten beim Cs_2O unter Verwendung von Tiegeln aus Al_2O_3 mit Hilfe der DTA keine Schmelzvorgänge beobachtet werden. Das Tiegelmateriale wurde nicht angegriffen, und Guinier-Aufnahmen ließen nur die Beugungslinien von Cs_2O erkennen. Bei höherer Temperatur waren die Proben stets geschmolzen. Das Tiegelmateriale wurde angegriffen, und die Zeit einer DTA-Messung war nicht kurz genug, um die quantitative Bildung röntgenamorpher Reaktionsprodukte (Cäsiumaluminat) zu verhindern. In anderen Versuchen wurden die in Reaktionsröhren aus Quarz befindlichen, mit Cs_2O gefüllten MgO - bzw. Al_2O_3 -Tiegel in die vorgeheizte Reaktionszone eines Röhrenofens gebracht, etwa 5 Minuten getempert und anschließend an der Luft abgeschreckt. Das bei etwa 680 K geschmolzene Produkt war schwarz gefärbt, und zusätzliche Reflexe in deren Guinier-Aufnahmen wurden eindeutig als zum Cs_2O_2 zugehörig identifiziert (55), ohne daß die Substanzen an Gewicht zugenommen hatten (Disproportionierung in Cs und Cs_2O_2).

Auch durch DTA-Untersuchungen mit Tiegeln aus Silber, Gold und Platin konnten keine weiteren Ergebnisse hinsichtlich der Eigenschaften des Cs_2O erhalten werden. Nickeltiegel erwiesen sich erwartungsgemäß als ungeeignet.

Bei keiner DTA-Messung konnte der Schmelzvorgang des Cs_2O in Form eines hierfür zu erwartenden endothermen Peaks erfaßt werden, weil dieser stets durch die exotherme Reaktion der Substanz mit dem Tiegelmaterial überlagert war.

2. Versuche zur Darstellung von LiCsO

Durch DTA-Untersuchungen konnten aus den oben erläuterten Gründen keine Hinweise bezüglich der Existenz und den Darstellungsparametern einer Verbindung LiCsO erhalten werden. Daraufhin wurden stöchiometrische Gemenge von Li_2O und Cs_2O in Tiegeln aus Al_2O_3 und MgO durch Einbringen in die vorgeheizte Reaktionszone eines Röhrenofens möglichst rasch erhitzt und über Zeiträume von 15 Minuten bis 3 Tage getempert. Proben, die bei Temperaturen bis 660 K getempert wurden, waren gesintert; Guinier-Aufnahmen zeigten die Beugungslinien der Ausgangsverbindungen. Bei höheren Temperaturen waren die Präparate geschmolzen. Das Tiegelmateriale wurde durch Cs_2O angegriffen, während in den Guinier-Auf-

nahmen der Produkte die Beugungslinien von Li_2O gegenüber den Ausgangsmischungen mit unveränderter Intensität zu sehen waren. Auch durch Experimente mit Tiegeln anderer Materialien konnte im System $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ kein ternäres Interalkalimetalloxid dargestellt werden.

3. Versuche zur Darstellung von NaCsO

Das für die Untersuchungen am System $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ verwendete Li_2O wurde durch thermischen Abbau bei 1100 K aus $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ gewonnen. Daher war zu befürchten, daß das bei einer so hohen Temperatur dargestellte Präparat "inaktiv" war und für eine Umsetzung mit Cs_2O keine ausreichende Reaktivität mehr besaß. Andererseits läßt sich aber Li_2O bei niedrigerer Temperatur in der erforderlichen Reinheit nicht darstellen. Auch durch den in der Literatur (33) beschriebenen thermischen Abbau von Li_2O_2 im Vakuum bei 570 K wurde das Ausgangsprodukt nicht in der gewünschten Reinheit erhalten. Die Präparate waren stets durch unzersetztes Li_2O_2 verunreinigt.

In einer weiteren Versuchsreihe zur Darstellung ternärer Interalkalimetalloxide wurden daher Gemenge aus Na_2O und Cs_2O getempert bzw. Differentialthermoanalysen durchgeführt. Weil Na_2O bei wesentlich tieferen Temperaturen als Li_2O dargestellt

wurde, konnte hier mit einem reaktiveren Verhalten gegenüber dem Cs_2O gerechnet werden. Darüber hinaus sind auch an diesem System binäre Alkalimetalloxide unterschiedlicher Kristallgitter und mit Kationen sehr unterschiedlicher Radien beteiligt, so daß auch hier, wie eingangs erläutert, die Möglichkeit einer Verbindungsbildung unter ähnlichen Voraussetzungen wie im System $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ in Betracht gezogen werden konnte und daher für die entsprechenden Untersuchungen ein Interesse bestand.

Zunächst wurde das System $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ an Gemengen der entsprechenden binären Ausgangsoxide differentialthermoanalytisch untersucht. Auch hierbei konnten jedoch keine Informationen hinsichtlich der Existenz und den Darstellungsparametern einer entsprechenden ternären Verbindung erhalten werden. Gleichermaßen wurde beim Tempern stöchiometrischer $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ -Gemenge (wie in Abschnitt V. 3. beschrieben) bis zur Zersetzungstemperatur des Cs_2O keine Verbindungsbildung beobachtet.

4. Untersuchungen mit Tiegeln verschiedener Materialien

Neben den bereits erwähnten Untersuchungen wurde eine Reihe anderer Tiegelmaterialien hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens gegenüber Alkalimetall-oxidschmelzen untersucht, doch konnte kein ge-

eigneteres Material als Sinterkorund bzw. MgO gefunden werden. Allerdings sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, daß sich Al_2O_3 und auch MgO nicht inert verhalten. Daher sind alle DTA-Untersuchungen nur unter den bereits angesprochenen Voraussetzungen und unter Berücksichtigung ihrer begrenzten Aussagekraft von Nutzen.

Neben DTA-Messungen mit Tiegeln aus Tantal, Edelstahl (V4A) und Platin-Iridium wurde Cs_2O in Behältern aus SiC und "Sigradur" (Glaskohlenstoff) erhitzt, um sein chemisches Verhalten gegenüber diesen Materialien zu beobachten. Auch eine Passivierung der Korundtiegel durch Bildung einer Alkalimetallaluminatglasur, wie sie z.B. bei Untersuchungen an Tl_2O möglich ist (73), gelang nicht. Beim Tempern von Tl_2O in einem Korundtiegel bildet sich an dessen Wandung eine Glasur aus Thalliumaluminat, die das Behältermaterial vor weiterem Angriff der aggressiven Substanz schützt. Für die Arbeiten mit Alkalimetalloxiden konnte analog nach dieser Methode ein Fortschreiten der "Wandreaktion" bei erneutem Gebrauch der Tiegel nicht verhindert werden.

Weiterhin standen größere Einkristalle aus NaCl zur Verfügung, die im Arbeitskreis nach dem Czochralski-Verfahren gezüchtet worden waren und aus denen eine

Herstellung von DTA-Tiegeln möglich gewesen wäre. Voruntersuchungen haben aber gezeigt, daß z.B. K_2O bei 770 K mit NaCl unter Bildung eines Gemisches zweier unbekannter Verbindungen reagiert. Die Beugungslinien der Guinier-Aufnahme des Substanzgemisches ließen sich vollständig mit den jeweiligen Gitterkonstanten von $a = 635,1 \text{ pm}$ und $a = 541,4 \text{ pm}$ kubisch indizieren.



Abb. 24: Guinier-Aufnahme ($Cu_{K\alpha_1}$) einer bei 770 K getemperten Mischung aus K_2O und NaCl (NaCl-Überschuß $\approx 4:1$)

Tabelle 14: Auswertung der Guinier-Aufnahme ($\text{Cu}_{K\alpha_1}$)
einer bei 770 K getemperten Mischung aus
 K_2O und NaCl (NaCl -Überschuß $\approx 4:1$)

a) Kubische Indizierung von NaCl :

$$a = 566,0(7) \text{ pm}$$

$$a_{\text{Lit.}} = 654,1 \text{ pm} \quad (69)$$

b) Kubische Indizierung von Substanz b:

$$a = 636,2(7) \text{ pm}$$

c) Kubische Indizierung von Substanz c:

$$a = 541,0(7) \text{ pm}$$

Nr.	I_0	h	k	l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$	Substanz
1	1	1	1	1	5533	5555	NaCl
2	10	2	0	0	7409	7407	NaCl
3	9	2	2	0	14812	14814	NaCl
4	5	2	2	2	22207	22221	NaCl
5	4	4	2	0	37046	37034	NaCl
6	7	2	0	0	5863	5863	b
7	10	2	1	1	8799	8794	b
8	10	2	2	0	11734	11725	b
9	1	2	2	2	17591	17588	b
10	9	4	0	0	23456	23450	b
11	4	4	2	2	35165	35175	b
12	10	1	1	1	6080	6081	c
13	8	2	1	1	12165	12162	c
14	7	3	0	0	18247	18243	c
15	6	2	2	2	24308	24324	c
16	6	3	3	0	36495	36487	c

VI. UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$

1. Einleitung

Da im Verlaufe der Untersuchungen an den Systemen $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ die Darstellung ternärer Interalkalimetalloxide nicht gelungen war, mußten für weitere Arbeiten neue Ansatzpunkte gefunden werden. Nach den Publikationen von PAPIN (4) und BEREZNOJ (5), bei denen es sich um die bislang einzigen bekannten Untersuchungen an binären Systemen der Alkalimetalloxide Me_2O handelt, war auch zwischen Li_2O und Na_2O bzw. Na_2O und K_2O nicht mit Verbindungsbildung zu rechnen. PAPIN hat sich mit dem System $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ mittels thermoanalytischer Methoden beschäftigt und hierzu ein Phasendiagramm erstellt. Es zeigt eutektisches Verhalten mit begrenzter Mischkristallbildung; eine Verbindungsbildung wurde nicht beobachtet (siehe S. 3). Daher waren experimentelle Arbeiten am System $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ hier nicht von Interesse.

Demgegenüber stützt sich die Publikation von BEREZNOJ über das Phasendiagramm $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ nicht auf experimentelle Befunde. Hier wurde die Soliduskurve des Systems aus thermodynamischen Daten berechnet. BEREZNOJ setzt vollständige Mischbarkeit in der flüssigen und Unmischbarkeit in der festen

Phase, also eutektisches Verhalten voraus. Unter diesen Annahmen lassen sich die beiden Äste der Liquiduskurve wie folgt berechnen:

$$\ln X_i = \frac{\Delta H_i}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T} \right)$$

T_i : Schmelztemperatur der reinen
Komponente i

ΔH_i : Schmelzenthalpie der reinen
Komponente i

X_i : Molenbruch der Komponente i

Bei den verwendeten thermodynamischen Daten sowie den Schmelztemperaturen von Na_2O und K_2O handelt es sich um geschätzte Werte, die von BEREZNOJ aus der Literatur (56,57) übernommen wurden (Na_2O : $T_1=1405$ K; $\Delta H_1=45,2 \cdot 10^3$ J/mol; K_2O : $T_2=1154$ K; $\Delta H_2=28,5 \cdot 10^3$ J/mol). Das so berechnete Phasendiagramm enthält ein Eutektikum bei 1040 K mit einer Zusammensetzung von 73 Mol-% K_2O (siehe S.3).

Es stellt sich natürlich die Frage, inwieweit die Berechnungen den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen. Wenn, wie in diesem Falle, die Komponenten eines binären Systems isotyp sind, muß man zunächst die Möglichkeit einer vollständigen Mischbarkeit in der festen Phase durch Substitutions-

mischkristallbildung in Betracht ziehen. Mischkristalle bilden sich dann, wenn sich die Radien der ausgetauschten Teilchen um nicht mehr als etwa 15% unterscheiden. Weil die Differenzen zwischen den Ionenradien von K^+ und Na^+ aber größer sind (r_{K^+} : 133 pm; r_{Na^+} : 95 pm), könnte daher in einem solchen System Na_2O/K_2O nur eine begrenzte Mischkristallbildung vorliegen. BEREZNOJ weist zwar auf diese Möglichkeit hin, berücksichtigt sie in seinen Berechnungen jedoch nicht. Darüber hinaus könnte das System Na_2O/K_2O auch einen dystektischen oder peritektischen Punkt erhalten, was BEREZNOJ nicht berücksichtigte. Unter diesen Aspekten erschien es interessant, die Arbeit von BEREZNOJ experimentell zu überprüfen.

Im ersten Schritt der folgenden Arbeiten wurden die Ausgangsverbindungen Na_2O und K_2O einer Differentialthermoanalyse unterzogen.

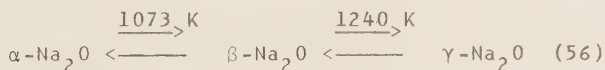
2. DTA von Na_2O

Für die DTA-Untersuchungen an Na_2O wurden Tiegel aus Sinterkorund verwendet. Die Proben wurden in einer Argonatmosphäre mit 5 K/min aufgeheizt bzw. abgekühlt, wobei das Schutzgas in kontinuierlichem Strom durch die Apparatur geschickt wurde. Die Endtempera-

tur betrug 1220 K. Die DTA-Tiegel wurden mit Deckeln aus Korund verschlossen, die in der Mitte eine Bohrung von ca. 1 mm Durchmesser haben.

Unter diesen Bedingungen läßt sich die Untersuchung bis zu einer Temperatur von etwa 1100 K durchführen. Bei weiterem Erhitzen wird das Tiegelmaterial angegriffen, so daß für diesen Temperaturbereich keine verlässlichen Aussagen hinsichtlich der spezifischen Eigenschaften des Na_2O getroffen werden können. Wegen der Reaktion mit dem Tiegelmaterial ist deshalb der Schmelzpunkt von Na_2O nicht exakt zu ermitteln. Er wird in der Literatur (56) mit ca. 1400 K angegeben.

Im Temperaturbereich von 298 K bis 1100 K wurde beim Aufheizen nur ein schwacher endothermer Effekt bei 1060 K beobachtet (Abb. 25). Er könnte der von BOUAZIZ, PAPIN und ROLLET (56) beschriebenen Phasenumwandlung von $\alpha\text{-Na}_2\text{O}$ in $\beta\text{-Na}_2\text{O}$ bei 1073 K entsprechen.



Die kristallographischen Eigenschaften dieser Hochtemperaturphase des Na_2O sind nicht bekannt. Der DTA-Effekt ist reversibel; Guinier-Aufnahmen nach

abgeschlossener DTA-Untersuchung ließen nur die Beugungslinien der bekannten kubischen Phase erkennen. Eine Umwandlung von $\beta\text{-Na}_2\text{O}$ in $\gamma\text{-Na}_2\text{O}$ bei 1240 K, wie sie die Autoren beobachtet haben wollen (4, 56), wurde nicht gefunden, da DTA-Effekte in diesem Temperaturbereich einer Reaktion des Na_2O mit dem Al_2O_3 des Tiegels zugeordnet werden mußten. So ließ die DTA-Kurve von Na_2O , das bis 1220 K aufgeheizt wurde, beim Abkühlen das Erstarren eines Substanzgemisches erkennen.

Ohne Tiegelwandreaktion war also eine differentialthermoanalytische Untersuchung des Na_2O im Temperaturbereich von 298 K bis 1100 K möglich. Neben einem schwachen, reversiblen, beim Aufheizen endothermen Effekt, der der bislang nur wenig untersuchten Umwandlung von $\alpha\text{-Na}_2\text{O}$ in $\beta\text{-Na}_2\text{O}$ entsprechen könnte, wurden keine weiteren Enthalpieänderungen registriert. Zur Bildung einer weiteren, in der Literatur erwähnten Phase $\gamma\text{-Na}_2\text{O}$ konnten keine Beobachtungen gemacht werden.

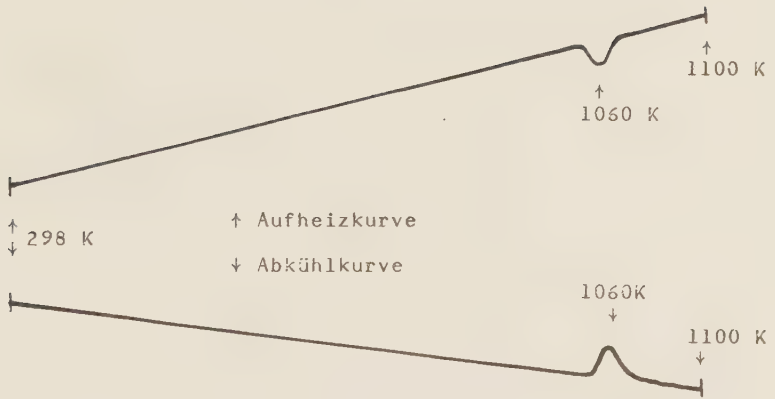


Abb. 25: DTA-Kurve von Na_2O (Argon, Al_2O_3 -Tiegel)

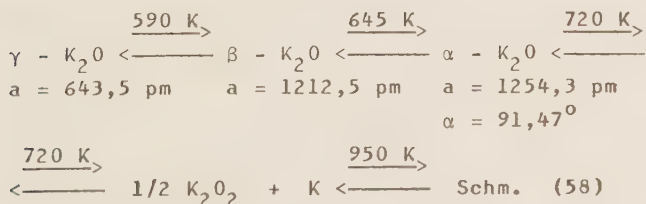


Abb. 26: DTA-Kurve von K_2O (Argon, Al_2O_3 -Tiegel)

3. DTA von K_2O

K_2O konnte in Probenbehältern aus Korund bis ca. 900 K differentialthermoanalytisch untersucht werden, ohne mit dem Tiegelmaterial zu reagieren. Es wurde lediglich ein sehr schwacher thermischer Effekt registriert, der in der Aufheizkurve bei 658 K endotherm und in der Abkühlkurve reversibel bei 608 K exotherm auftrat (Abb. 26). Eine Gewichtsänderung trat im untersuchten Temperaturbereich nicht ein. Die Differentialthermoanalyse wurde unter den bei der Untersuchung des Na_2O beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Der Schmelzpunkt konnte aus den bereits erläuterten Gründen (vgl. VI. 2.) nicht ermittelt werden. Er soll nach Literaturangaben bei ca. 1154 K liegen (5). Guinier-Aufnahmen von K_2O -Proben, die im Temperaturbereich von 298 K bis 900 K differentialthermoanalytisch vermessen wurden, ließen nur die Beugungslinien der bekannten kubisch-flächenzentrierten Modifikation von K_2O erkennen. Andere Proben wurden bis 900 K aufgeheizt und "abgeschreckt", indem der DTA-Ofen aus der Meßzone entfernt wurde. Anschließende röntgenographische Pulveruntersuchungen brachten keine Hinweise auf eine weitere, bei höherer Temperatur existenten Phase des K_2O ($a_{\text{vorher}} = 643,5(7) \text{ pm}$; $a_{\text{nachher}} = 643,2(7) \text{ pm}$).

Demgegenüber hat TOUZAIN (58) durch differential-thermoanalytische Untersuchungen drei K_2O Phasen gefunden, deren Gitterkonstanten er an Hand von Hochtemperatur-Diffraktometer- und Debye-Scherrer-Aufnahmen bestimmt hat. Die Pulveruntersuchungen wurden im Temperaturbereich von 600 K bis 770 K durchgeführt. Die bekannte Raumtemperaturphase $\gamma-K_2O$ soll sich bei 590 K in ein kubisch-primitives $\beta-K_2O$ mit $a = 1212,5$ pm umwandeln. Diese Modifikationsumwandlung ist sehr langsam und erst nach 24 Stunden abgeschlossen. Bei 645 K erfolgt schließlich eine sehr viel schnellere Umwandlung in ein rhomboedrisches $\alpha-K_2O$ mit $a = 1254,3$ pm und $\alpha=91,47^\circ$. Weiterhin soll sich K_2O nach den Beobachtungen von TOUZAIN bereits ab 720 K unter Bildung von K_2O_2 und metallischem Kalium zersetzen und bei 950 K zu schmelzen beginnen.



Wie bereits angesprochen, wurde bei eigenen Untersuchungen im Temperaturbereich von 298 K bis 900 K keine K_2O -Zersetzung beobachtet. Darüber hinaus ist es erstaunlich, daß TOUZAIN für seine röntgenographischen Untersuchungen Kapillaren aus Glas verwenden konnte, da dieses Material erfahrungsgemäß bei den hier interessierenden Temperaturen von Alkalimetalloxiden bereits stark angegriffen wird. Als einziger thermischer Effekt war bei der DTA von K_2O ein reversibler Peak zu beobachten, der in der Aufheizkurve bei 658 K und in der Abkühlkurve bei 608 K registriert wurde. Nimmt man als Reaktionstemperatur einen Mittelwert von 633 K an, so könnte dieser Effekt der von TOUZAIN beobachteten Phasenumwandlung von β - K_2O in α - K_2O entsprechen. Möglicherweise findet aber auch eine direkte Umwandlung von γ - K_2O in α - K_2O statt, weil die Phasentransformation von γ - K_2O in β - K_2O nur sehr langsam erfolgen soll. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die hier zu beobachtende Temperaturverschiebung zwischen Aufheiz- und Abkühlkurve bei DTA-Messungen normal ist. Die Ursache liegt darin, daß die DTA eine dynamische Untersuchungsmethode ist, bei der die Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit in der Regel für eine thermodynamische Gleichgewichtseinstellung zu groß ist. Struktur und Lage der Peaks sind daher in großem Maß von der Aufheizgeschwindigkeit abhängig.

In der soeben angesprochenen Publikation von TOUZAIN findet man die bislang einzigen Hinweise auf eine Polymorphie des K_2O . Durch eigene Untersuchungen konnten die Ergebnisse von TOUZAIN nicht in allen Punkten reproduziert werden. So wurde eine Disproportionierungsreaktion nicht beobachtet. Eine Charakterisierung der Hochtemperaturphasen von K_2O mittels röntgenographischer Pulvermethoden wurde nicht angestrebt, da nach eigenen Erfahrungen die zur Verfügung stehenden Kapillaren aus Lindemanglas bei den hierzu erforderlichen Temperaturen zerstört werden.

4. Voruntersuchungen am System Na_2O/K_2O

Zunächst wurden Na_2O/K_2O -Gemenge verschiedener stöchiometrischer Zusammensetzungen in einem Achatmörser intensiv verrieben (Glove Box) und in Korrund-Tiegel gefüllt, die in Ampullen aus Duran-Glas unter Argon eingeschmolzen wurden. Die Proben wurden schnell auf 620 K erhitzt, indem sie in einen vorgeheizten, unten mit Asbest verschlossenen, senkrecht stehenden Röhrenofen gestellt wurden. Nach einer Temperzeit von zunächst 15 Minuten wurden die Ampullen an der Luft abgekühlt. Nach Abschluß der Versuche wurden alle Tiegel erneut gewogen, um zu überprüfen, ob die Präparate mit Luft in Be-

rührung gekommen waren. Im Falle einer Gewichtszunahme wurden die entsprechenden Proben für eine weitere Auswertung nicht mehr herangezogen.

Guinier-Aufnahmen der getemperten Proben ließen neue Beugungslinien erkennen. Darüber hinaus zeigten die Pulveraufnahmen je nach Zusammensetzung der Mischung Röntgenbeugungsreflexe der Ausgangsverbindungen Na_2O bzw. K_2O . Das Reaktionsprodukt war stark gesintert, so daß es keinen Kontakt zu den seitlichen Tiegelwandungen mehr hatte. Das Problem bestand nur darin, die stöchiometrische Zusammensetzung der vermuteten neuen Verbindung zu klären, was aufgrund der Mehrphasigkeit des Produktes auf naßchemisch-analytischem Wege nicht möglich war. Auch eine Mikrosondenuntersuchung war wegen der extremen Luftempfindlichkeit der hier behandelten Substanzen kaum erfolgversprechend.

Guinier-Aufnahmen von getemperten Proben mit einer Zusammensetzung von 40 - 60 mol% K_2O enthielten die Beugungslinien sowohl der neuen Verbindung als auch der Ausgangsverbindungen Na_2O und K_2O . Bei anderen Mischungsverhältnissen waren stets nur Reflexe einer der beiden Ausgangsverbindungen als Überschuß zu erkennen, während sich der Reaktionspartner quantitativ unter Bildung der neuen Verbin-

dung umgesetzt hatte. So konnte man also zunächst annehmen, daß es sich um ein ternäres Interalkalimetalloxid mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung von ca. 40 - 60 mol% K_2O handelte, wobei natürlich die Vermutung nahe lag, daß sich "KNaO" gebildet hatte. Die Reaktion war allerdings nicht quantitativ abgelaufen.

Weitere Versuche, die Verbindung KNaO guinierrein darzustellen, gestalteten sich als sehr schwierig. Stöchiometrische Na_2O/K_2O -Gemenge, die 24 Stunden bei 620 K getempert wurden, hatten nicht quantitativ reagiert. Daraufhin wurden die entsprechenden Gemenge 1 Stunde bei 720 K getempert, nach dem Abkühlen durch Zerreiben in einem Mörser homogenisiert und erneut unter den gleichen Bedingungen getempert. Auf Guinier-Aufnahmen dieser Produkte war nur noch sehr schwach der jeweils intensivitätsstärkste Beugungsreflex von Na_2O und K_2O als Verunreinigung zu erkennen.

Um sicherzustellen, daß es sich bei der neuen Verbindung nicht um ein Reaktionsprodukt des Alkalimetalloxidgemenges mit dem Tiegelmaterial handelte, wurden alle Versuche mit Probenbehältern aus Silber, MgO und Nickel wiederholt. Alle Ergebnisse waren reproduzierbar. Guinier-Aufnahmen der ge-

temperten Mischungen enthielten stets die Beugungslinien der neuen Verbindung (neben nicht umgesetztem Na_2O bzw. K_2O).

Die soeben angesprochenen Untersuchungsbefunde waren für die Thematik der vorliegenden Arbeit aus verschiedenen Gründen interessant. Einerseits hat sich schon jetzt gezeigt, daß die Berechnungen von BEREZNOJ nicht den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, da im System $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ eindeutig eine Verbindungsbildung beobachtet wurde. Sollte sich darüber hinaus die Vermutung bestätigen, daß es sich bei der neu dargestellten Verbindung um KNaO handelt, so wäre eine neue Verbindung des Formeltyps ABO gefunden. Hiermit wären dann geeignete Voraussetzungen für die eingangs erläuterte Zielsetzung einer beabsichtigten weiterführenden systematischen Untersuchung dieser Verbindungsklasse gegeben, wobei insbesondere die kristallchemischen Eigenschaften im Mittelpunkt des Interesses stehen sollen. Zum Erreichen dieses Zieles und zur absolut zuverlässigen Klärung der stöchiometrischen Zusammensetzung der neu dargestellten Verbindung waren Einkristalluntersuchungen unerläßlich. Daher mußten zunächst möglichst detaillierte Informationen über die wirkliche Beschaffenheit des Phasendiagramms $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ erhalten

werden, da nur auf diesem Wege die geeigneten Darstellungsparameter für eine festkörperchemische Präparation der erforderlichen Einkristalle zu ermitteln sind. Darüber hinaus kann dann auch die Frage beantwortet werden, ob im System $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ weitere Verbindungen existent sind und inwieweit eine Mischkristallbildung zwischen den verschiedenen auftretenden Spezies zu beobachten ist.

In weiteren Voruntersuchungen zur anschließenden differentialthermoanalytischen Bearbeitung des Systems $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ wurde der ungefähre Schmelzpunkt von KNaO ermittelt. Hierzu wurden die Proben auf die bereits beschriebene Weise in Korundtiegel gefüllt, in Duran-Glas-Ampullen unter Argon eingeschmolzen und stufenweise soweit erhitzt, bis die gesinterte Substanz aufgeschmolzen war. Dies war bei ca. 800 K der Fall. Ein interessanter Hinweis auf einen möglichen peritektischen Zerfall von KNaO ergab sich aus solchen Proben, bei denen die Ampullen nach dem Erhitzen bis zum Schmelzpunkt der Verbindung (~ 800 K) an der Luft rasch abgekühlt wurden. Während Guinier-Aufnahmen von unterhalb des Schmelzpunktes getemperten KNaO kaum noch die Beugungslinien der Ausgangsverbindungen erkennen ließen, waren nunmehr die zum Na_2O zugehörigen Röntgenbeugungsreflexe mit relativ starker Inten-

sität zu erkennen. Daher kann man annehmen, daß KNaO unter Abscheidung von festem Na_2O peritektisch zerfällt.

Die neue Verbindung KNaO ist farblos und unterscheidet sich äußerlich nicht von der ungetemperten Mischung. Nach intensivem Verreiben in einem Mörser unter Argon bildet sich wie beim K_2O eine schwach rötliche Färbung.

Guinier-Daten von KNaO

Guinier-Aufnahmen von KNaO konnten tetragonal mit $a = 400,9(8)$ pm und $c = 622,0(9)$ pm, $c/a = 1,553$ indiziert werden. Die Dichte wurde mit $d_{\text{exp}} = 2,58 \text{ g cm}^{-3}$ experimentell bestimmt. Bei einem molaren Zellvolumen von $60,26 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ergibt sich für $Z = 2$ Formeleinheiten pro Elementarzelle eine röntgenographisch ermittelte Dichte von $2,60 \text{ g cm}^{-3}$. Im Vergleich zum aus den Gitterkonstanten berechneten molaren Zellvolumen ergibt sich für das aus den BILTZSCHEN Inkrementen (48) für KNaO abgeschätzte Molvolumen ein Wert von $67 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Berechnet man aus den Gitterkonstanten von Na_2O und K_2O ein mittleres molares Zellvolumen von $32,96 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pro Formeleinheit ($1/8 V_{\text{mol}, \text{Na}_2\text{O}} + 1/8 V_{\text{mol}, \text{K}_2\text{O}}$; Na_2O bzw. K_2O : 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle), so stellt man fest, daß sich KNaO mit $30,13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pro Formel-

einheit unter Volumenkontraktion von rd. -10% gegenüber den Ausgangsverbindungen bildet (vgl. Tab. 15).

Tabelle 15 : Beobachtete und berechnete Molvolumina für KNaO

Meth.	Molvol. [cm ³]
Rö	30,13
Biltz	33,5
Oxide	32,96
Rö - Oxide	-2,83



Abb. 27: Guinier-Aufnahme von KNaO ($\text{Cu}_{K\alpha_1}$)

Tabelle 16: Tetragonale Indizierung einer Guinier-

Aufnahme ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha_1}$) von KNaO

$$a = 400,9(8) \text{ pm}$$

$$c = 622,0(9) \text{ pm}$$

$$c/a = 1,552$$

Nr.	I_0	h	k	l	$\sin^2 \theta_0 \cdot 10^5$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^5$
1	4	1	0	1	5224	5223
2	4	1	1	0	7376	7380
3	10	1	1	1	8896	8913
4	10	1	0	2	9805	9823
5	7	1	1	2	13501	13513
6	2	0	0	3	13800	13800
7	10	2	0	0	14784	14760
8	4	1	0	3	17494	17490
9	1	2	1	1	20017	19983
10	5	2	1	2	24569	24583
11	2	1	0	4	28256	28223
12	4	2	0	3	28586	28560
13	3	2	2	0	29552	29520
14	4	1	1	4	31901	31913
15	3	2	1	3	32210	32250
16	1	3	1	0	36912	36900
17	5	3	1	1	38408	38433
18	3	3	0	2	39326	39343

5. Das Phasendiagramm $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$

5.1 Einleitung

In früherer Zeit wurden Phasendiagramme mit Hilfe der einfachen thermischen Analyse durch Auswertung der Abkühlkurven $T = f(t)$ ($t = \text{Zeit}$) von geschmolzenen Substanzgemischen variierender Zusammensetzungen erstellt. Diese Aufgaben können nun mit Hilfe der Differentialthermoanalytik schneller und exakter bearbeitet werden.

Im allgemeinen wird dabei so verfahren, daß man Gemenge der Ausgangskomponenten bis zum Schmelzen erhitzt und den Abkühlvorgang mittels der DTA verfolgt. Weitere Informationen erhält man dann durch anschließendes Registrieren erneuter Aufheiz- und Abkühlvorgänge oder durch Untersuchen vorgetemperter Proben. Wichtig ist eine Abstufung der Mischungsverhältnisse in möglichst kleinen Intervallen, damit die erhaltenen Informationen über das betreffende Phasensystem detailliert und vollständig sind. Aus Lage, Form und Größe der auftretenden DTA-Peaks können schließlich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Proben Rückschlüsse auf die Art der jeweiligen Zustandsänderungen getroffen werden. So sind Schmelz- und

Erstarrungs-Peaks reiner Substanzen stets scharf, während sich beim Abkühlen eines binären Gemisches das Abscheiden von Mischkristallen oder einer reinen Komponente durch langsame Schmelzpunktserniedrigung bemerkbar macht, was in der DTA-Kurve in Form eines breiten, flachen Meßsignals zu beobachten ist. Das schnelle Erstarren eines eutektischen Gemisches wird demgegenüber wiederum durch einen scharfen thermischen Effekt angezeigt.

Aus den Temperaturen, bei denen sich aus der flüssigen Phase eines binären Gemisches in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Probe beim Abkühlen eine oder mehrere feste Komponenten abzuscheiden beginnen, erhält man den Verlauf der Soliduskurve des betreffenden Systems. Diskontinuitäten im Verlauf dieser Kurve geben Hinweise auf einen möglichen peritektischen Zerfall einer gebildeten Phase.

Die Zusammensetzung eines eutektischen Gemisches läßt sich aus der Größe des Eutekt-Peaks in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Probe ermitteln. So wird die Fläche dieses Meßsignals als Maß für die Enthalpieänderung des Übergangs von der festen zur flüssigen Phase bei Annäherung des Mischungsverhältnisses der untersuchten Probe an

die tatsächliche Zusammensetzung des eutektischen Gemisches ein Maximum durchlaufen.

Alle Schmelzvorgänge sind reversibel, da hierbei Energie verbraucht wird, die die entsprechende Probe während des Abkühlens als Kristallisationswärme wieder exotherm an die Umgebung abgibt. Demgegenüber sind chemische Reaktionen bei der DTA daran zu erkennen, daß sie in der Regel irreversibel sind.

Obige Erläuterungen sollen nur einen kurzen Überblick über den systematischen Gang einer differentialthermoanalytischen Untersuchung eines Phasensystems geben. Ausführliche Informationen sind der entsprechenden Fachliteratur zu entnehmen (27).

5.2 Experimentelle Arbeiten

Die differentialthermoanalytischen Untersuchungen des Systems $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ gestalteten sich erwartungsgemäß als sehr schwierig, da alle zur Verfügung stehenden Tiegelmaterialien von $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ -Schmelzen angegriffen wurden.

Wie bereits angesprochen, hat sich Sinterkorund als das für die Untersuchung von Alkalimetall-oxiden geeigneteste Tiegelmaterial erwiesen. Doch

konnte auch bei Verwendung von Al_2O_3 -Tiegeln der Schmelzpunkt der eingesetzten $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ -Gemeinde nur mit Mühe ermittelt werden. Das endotherme Aufschmelzen der Substanzgemeinde war stets durch deren exotherme Reaktion mit dem Probenbehälter überlagert, so daß die Auswertung der DTA-Meßprotokolle erschwert wurde. Nur in den Abkühlkurven konnten die erwarteten, für den Erstarrungsvorgang eines binären Gemisches charakteristischen DTA-Meßsignale beobachtet werden. Das Problem bestand nun darin, die Reaktion der zu untersuchenden Substanzen mit dem Tiegelmateriel so weit wie möglich zu unterdrücken. Daher wurden die $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ -Mischungen schnell bis nur wenig über deren ungefähre Schmelztemperaturen, die natürlich durch Voruntersuchungen ermittelt werden mußten, erhitzt und im Anschluß daran sofort die Abkühlkurve registriert. Derartige Messungen müssen für die betreffende Mischung mehrere Male wiederholt werden, damit gesicherte, reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden können. Ergänzend hierzu wurden Proben untersucht, die 3 Tage bei 620 K vorgetempert waren.

Ebenso wurden die Versuche unter Verwendung von Silber- und Nickeltiegeln wiederholt. Während durch die DTA-Messungen mit Silbertiegeln die

vorangegangenen Untersuchungsergebnisse bestätigt werden konnten, erwiesen sich Nickeltiegel als ungeeignet. Zwar war beim Aufheizen von $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ -Gemengen deren Schmelzpunkt sehr gut zu ermitteln, jedoch zeigte sich nach dem Abkühlen, daß die eingesetzten Alkalimetalloxide mit dem Nickel quantitativ reagiert hatten. Das Reaktionsprodukt war braun gefärbt und hatte ein im Vergleich zu den übrigen Untersuchungen völlig neues Röntgenbeugungsdiagramm.

Es gelang schließlich, das Phasendiagramm $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ anhand einer großen Anzahl von DTA-Messungen zu erstellen. Die Verbindung KNaO zerfällt bei 780 K peritektisch unter Abscheidung von festem Na_2O . Der peritektische Punkt liegt bei einer Zusammensetzung von ca. 65 Mol-% K_2O . Weiterhin enthält das System $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ein Eutektikum bei 590 K mit einer Zusammensetzung von ca. 87 Mol-% K_2O . Eine Verwechslung der entsprechenden Eutekt-Peaks mit den von TOUZAIN (58) beschriebenen Phasenumwandlungen des K_2O ist auszuschließen. Nur bei der DTA von reinem K_2O sind thermische Effekte zu beobachten, die auf eine Phasenumwandlung hindeuten könnten. Die dieser Umwandlung entsprechenden DTA-Signale sind jedoch wesentlich kleiner als die beobachteten Eutekt-Peaks der Mischungen.

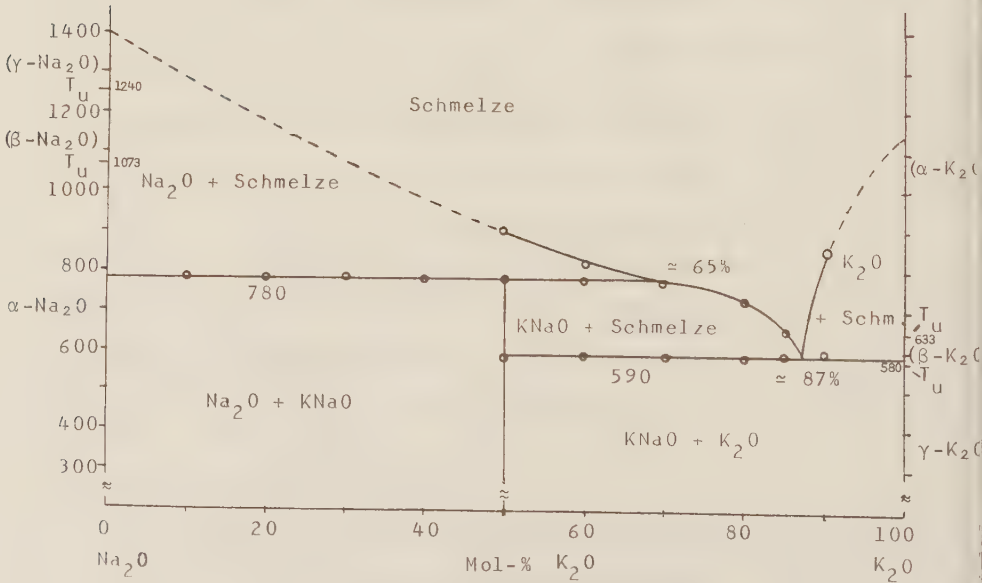
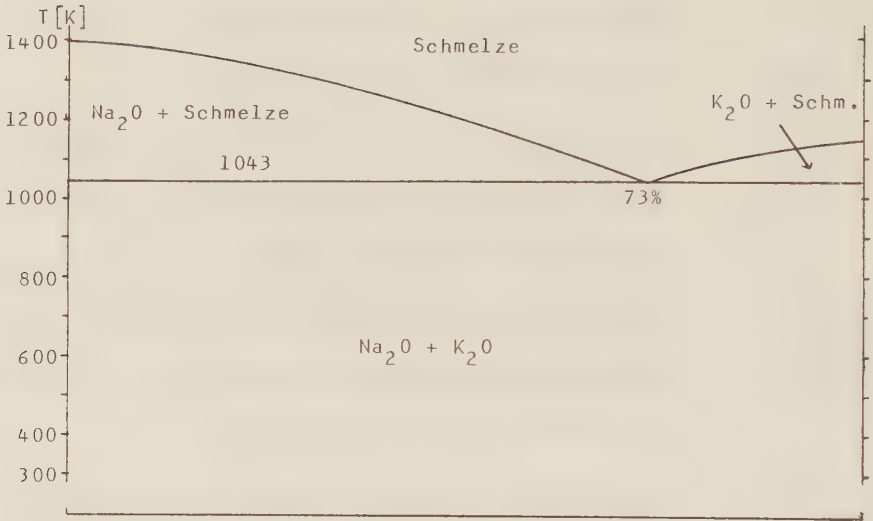


Abb. 28: Das Zustandsdiagramm des Systems $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ (unten)
im Vergleich zu den Berechnungen von BEREZNOJ (oben)

Zu den Untersuchungen ist zu bemerken, daß die Meßwerte im Na_2O - bzw. K_2O -reichen Phasengebiet teilweise extrapoliert wurden (in Abb. 28 durch die gestrichelte Linie angedeutet), da aufgrund der in diesen Bereichen hohen Schmelztemperaturen die verwendeten Tiegel so stark angegriffen wurden, daß dort keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden konnten. Abb. 28 zeigt das Zustandsdiagramm des Systems $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ gemäß der eigenen experimentellen Untersuchungen. Im Vergleich dazu ist die auf den Berechnungen von BEREZNOJ basierende Soliduskurve gegenübergestellt.

Bemerkenswert ist, daß die Reaktionsenthalpie der Bildung von KNaO so gering ist, daß sie bei der DTA ungetemperter Mischungen aus Na_2O und K_2O nicht zu beobachten war.

Neben KNaO wird im System $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches von 298 K bis ca. 900 K keine weitere Verbindung gebildet. Eine Mischkristallbildung wurde ebenfalls nicht beobachtet, denn die Auswertung der Guinier-Aufnahmen von getemperten Proben aus dem Na_2O - bzw. K_2O -reichen Phasengebiet hat gezeigt, daß sich die Gitterkonstanten von Na_2O , KNaO und K_2O im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht ändern.

VII. STRUKTURBESTIMMUNG VON KNaO

1. Präparation von KNaO -Einkristallen

Die Züchtung von Einkristallen aus Schmelzen ist schwierig. Nach einer einfacheren Methode lassen sich Einkristalle präparieren, indem man die betreffende Substanz etwas unterhalb ihrer Schmelztemperatur längere Zeit tempert. In den meisten Fällen ist dann die Beweglichkeit der Teilchen groß genug, so daß sich nach einiger Zeit gut ausgebildete Kristalle isolieren lassen.

Zur Darstellung von KNaO -Kristallen sollten also Temperaturen unterhalb 780 K gewählt werden. Wie aus dem Phasendiagramm $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ (Abb. 28) ersichtlich, ist es für die Darstellung von KNaO -Einkristallen vorteilhaft, eine Mischung einzusetzen, die, von der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung abweichend, einen geringen Überschuß an K_2O enthält. Festes KNaO steht dann mit einem kleinen Anteil einer $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ -Schmelze im Gleichgewicht, wodurch die Diffusion der Teilchen und somit die Kristallisationsfähigkeit positiv beeinflusst wird.

Ein Gemenge mit einem Anteil von 40 Mol% Na_2O und 60 Mol% K_2O wurde in einen Korundtiegel gefüllt,

der in eine Ampulle aus Duran-Glas unter Argon eingeschmolzen wurde. Die Ampulle wurde anschließend in einen auf 740 K vorgeheizten Röhrenofen gestellt und 60 Tage getempert. Das Reaktionsprodukt war durch das schnelle Aufheizen stabförmig gesintert, so daß es keinen Kontakt zu den seitlichen Tiegelmündungen mehr hatte. Mikroskopische Untersuchungen zeigten, daß der untere Teil des gesinterten Präparates nach dem Tempern noch mikrokristallin war. Guinier-Aufnahmen des Produktes hatten Beugungsmuster, die mit dem des KNaO nicht mehr identisch waren. Darüber hinaus enthielt dieser Teil der Substanz Aluminium, wodurch bewiesen war, daß es sich hier um ein Reaktionsprodukt von KNaO mit dem Al_2O_3 -Tiegelmaterial handeln mußte. Der obere Teil des getemperten Präparates, der mit dem Korund-Tiegel nicht in Berührung gekommen war, ließ unter dem Mikroskop gut ausgebildete Kristalle erkennen. Im Verlaufe der weiteren Untersuchungen konnte schließlich nachgewiesen werden, daß es sich hierbei tatsächlich um KNaO-Kristalle handelte.

KNaO bildet farblose Kristalle, die aufgrund der extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit an der Luft sofort zerfließen.

2. Untersuchungen an KNaO-Einkristallen

Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen sind eine präparativ aufwendige und zeitraubende Arbeit. Die Kristalle müssen unter einem Mikroskop selektiert und unter Argon in eine Glaskapillare überführt werden. Hierzu dient eine Apparatur, wie sie in Abb. 29 gezeigt ist. Die Apparatur wird unter strömendem Argon durch die Einfüllöffnung mit der empfindlichen Substanz befüllt. Oberhalb des Glasrohres ist ein Mikroskop angebracht, mit dem das Präparat beobachtet werden

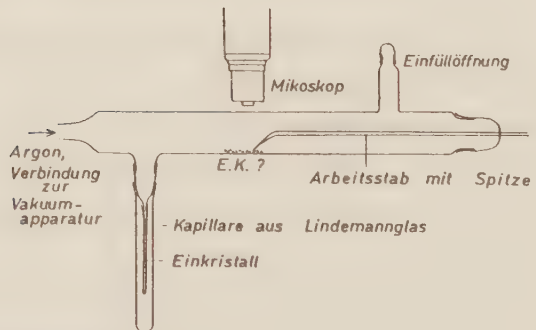


Abb. 29: Apparatur zur Vorbereitung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen für Einkristalluntersuchungen

kann. Mit Hilfe des beweglichen Arbeitsstabes, der an der seitlichen Schliffkappe gegen das Eindringen von Luft abgedichtet ist, können für die Untersuchung als geeignet erscheinende Kristalle in das Markröhrchen befördert werden. Die Glaskapillare wird abgeschmolzen, auf einem Goniometerkopf befestigt und der entsprechende Kristall im Röntgenstrahl justiert. In dieser Apparatur konnten aus dem 60 Tage bei 740 K getemperten $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ -Gemisch Einkristalle von KNaO isoliert werden.

Die Qualität der Kristalle bezüglich ihrer Eignung für eine spätere Intensitätsmessung mit einem Vierkreisdiffraktometer wurde mit Hilfe von Schwenk-, Drehkristall-, Weißenberg- und Präzessions-Aufnahmen überprüft.

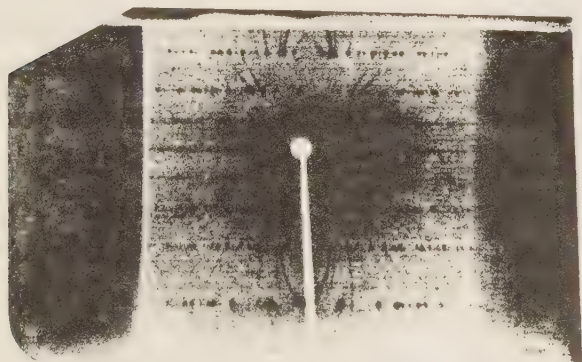


Abb. 30: Drehkristallaufnahme von KNaO nach $[100]$
($\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung)

Weiterhin wurden die Gitterkonstanten berechnet und Auslöschungsbedingungen ermittelt. Für alle Einkristalluntersuchungen wurde $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung verwendet ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$).

Der im folgenden Abschnitt näher beschriebene Kristall wurde entlang der kristallographischen a-Achse justiert. Aus der Drehkristall-Aufnahme (Abb. 30) ergibt sich die Länge der a-Achse mit $a = 400,8 \text{ pm}$.

Die im Anschluß an die Drehkristall-Aufnahme erstellte Weissenberg-Aufnahme der 0. Schicht (Abb. 31) zeigt, daß der untersuchte Kristall eine Anzahl Fremdreﬂexe enthielt, die nicht auf den girlandenförmigen Linien des Weissenberg-Diagramms lagen. Ursache war möglicherweise eine Verzwillingung des Kristalls oder eine Verunreinigung der Oberfläche. Dennoch konnte die Kristallmetrik und die Gitterkonstanten ermittelt werden. Die Länge der b-Achse beträgt $400,9 \text{ pm}$ mit einer Abfolge von $n = 2,4,6$; die der c-Achse $621,8 \text{ pm}$ mit einer Abfolge von $n = 1,2,3,4,5,6,7,8, \dots$. Beide Achsen schließen einen Winkel von 90° ein.

Für die Intensitätsmessung wurde später ein anderer, besserer Kristall verwendet. Bei längerer Einwirkung

von Röntgenstrahlung (ca. 14 Tage) zeigen Einkristalle von KNaO eine schwarze Verfärbung. Mögliche Ursachen können Fehlstellenbildung oder partielle Zersetzung sein. Daher wurde von dem für die Intensitätsmessung bestimmten Kristall nur eine Drehkristall-Aufnahme zu Kontrollzwecken angefertigt (bei der die Diagonale längs $[110]$ einjustiert war).



Abb. 31: Weissenberg-Aufnahme von KNaO ,
 $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung $(0kl)$ -Ebene



Abb. 32: Weissenberg-Aufnahme von KNaO , $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung
($1kl$)-Ebene

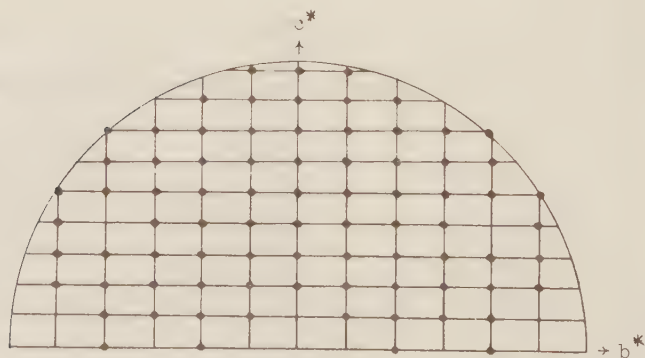


Abb. 33: Reziprokes Gitter von KNaO , ($0kl$)-Ebene

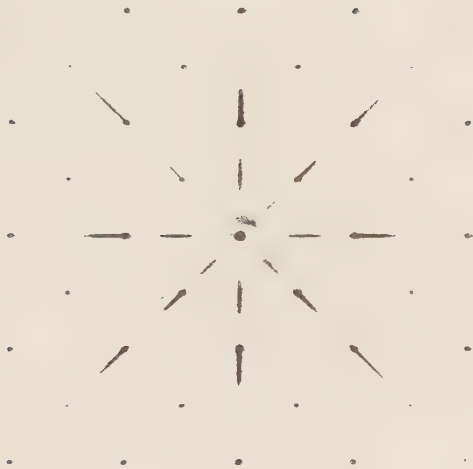


Abb. 34: Präzessions-Aufnahme von KNaO,
 $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, (hk0)-Ebene.

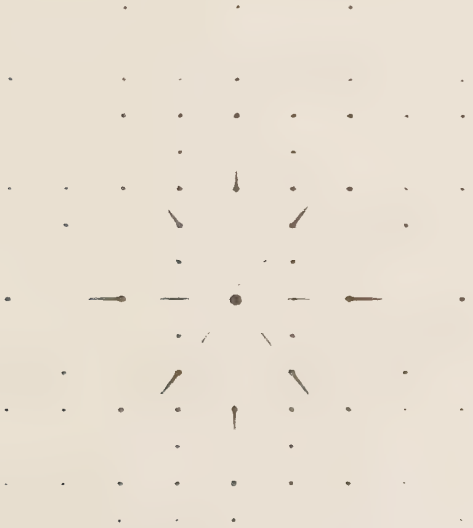


Abb. 35: Präzessions-Aufnahme von KNaO,
 $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, (h0l)-Ebene.

Abb. 33 zeigt das aus der Weißenberg-Aufnahme der 0. Schicht (Abb. 31) entwickelte reziproke Gitter der (0kl)-Ebene.

Besonders interessant ist die Präzessions-Aufnahme der (hk0)-Ebene (Abb. 34). Aus ihr sind die Auslöschungsbedingungen $h+k=2n$ für Reflexe (hk0) direkt ersichtlich.

Weitere Auslöschungsbedingungen wurden nach Auswertung der Pulver- und Einkristall-Aufnahmen nicht gefunden. Hiernach kommen die Raumgruppen $P\bar{4}$, $P4/n$, $P\bar{4}2_1m$, $P\bar{4}m2$, $P4/nmm$ in Frage (vgl. VI. 4.1).

Wie die Präzessions-Aufnahme der Ebenen (hk0) und (h0l) zeigen, schließen auch die Achsen a und b bzw. a und c jeweils einen Winkel von 90 Grad ein. Somit ist die aus den Guinier-Aufnahmen gefundene tetragonale Symmetrie mit den Gitterkonstanten $a = 400,9(8)$ pm und $c = 622,0(9)$ pm bestätigt.

3. Messen und Sammeln der Reflexintensitäten

Nach Klärung der Symmetrieverhältnisse wurden von KNaO die Intensitäten der Röntgenbeugungsinterferenzen gemessen. Hierzu wurde ein Kristall verwendet, der einen Durchmesser von ca. 0,1 mm hatte und nur eine geringe äußerliche Anisotropie aufwies.

Die Messungen wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer der Firma SYNTEX (Typ R3) im Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Unter Verwendung von $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung wurden im Bereich $6^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ die Intensitäten von 1139 Reflexen gemessen. Nach Mitteilung der äquivalenten Reflexdaten lagen schließlich die Intensitätswerte von 159 symmetrieunabhängigen Reflexen vor. Die Gitterkonstanten wurden mit $a = 400,2(1) \text{ pm}$ und $621,4(2) \text{ pm}$ ermittelt.

4. Bestimmung der Kristallstruktur von KNaO

4.1 Bestimmung der Raumgruppe

Die Auslöschungsbedingungen $h + k = 2n$ für Reflexe $(hk0)$ wurden durch die Untersuchungen mit dem Vierkreisdiffraktometer bestätigt.

Nach eingehender Überprüfung der Auslöschungsbedingungen aller tetragonalen Raumgruppen kam schließlich $P4/nmm - D_{4h}^7$ (59) als einzige Möglichkeit in Betracht. In ihr gelten sowohl für die allgemeine Punktlage $16k$ als auch für die spezielle Punktlage $2c$ die Auslöschungsbedingungen $h + k = 2n$ für Reflexe $(hk0)$. Wenn man berücksichtigt, daß in der Elementarzelle von KNaO mit $Z=2$ jeweils zwei Teilchen jeder Sorte untergebracht sind, so kommt

nur die zweizählige Punktlage $2c$ d.h. $0, 1/2, z$; $1/2, 0, -z$ in Frage. Das Problem bestand nun darin, drei Teilchensorten auf dieser Punktlage zu verteilen. Da nur der Parameter z variabel ist, müssen von sechs Teilchen ($2K$, $2Na$ und $2K$) bei drei Werten für z (ein Wert pro Teilchensorte) jeweils drei Teilchen in c -Richtung übereinander liegen. Unter Berücksichtigung der Ionenradien der in Frage kommenden Teilchensorten und einer c -Achse von $621,4$ pm Länge, ist dies nicht möglich.

Den einzigen Ausweg bietet die Punktlage $2a$ mit $0,0,0$ und $1/2, 1/2, 0$. Allerdings gelten hier die Auslöschungsbedingungen $h + k = 2n$ für (hkl) . Sind jedoch die Punktlagen $2a$ und $2c$ mit Teilchen vergleichbarer Streuvermögen besetzt, so werden die Auslöschungsbedingungen $h + k = 2n$ für (hkl) aus $2a$ durch die Besetzung der Positionen $2c$ "zerstört", so daß schließlich für die Gesamtstruktur $h + k = 2n$ für $(hk0)$ beobachtet wird. Dieser Fall tritt bei $KNaO$ ein. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, sind hier die Punktlagen $2a$ und zweimal $2c$ besetzt.

4.2 Deutung der Patterson-Synthese

Aus der Patterson-Synthese ($24,60$) erhält man maximal n^2 -n Peaks (n = Anzahl der Teilchen in der

Elementarzelle). Im Falle einer hochsymmetrischen Struktur haben jedoch eine Reihe dieser Maxima identische Lagen. Die Anzahl der Peaks verringert sich, während deren Höhen sich addieren. Dieser Umstand hat in der Regel eine erschwerte Deutung der Patterson-Synthese zur Folge.

Die Patterson-Funktion von KNaO enthält 17 Maxima (von 30 möglichen !). Doch konnte die Struktur schließlich mit Hilfe anderer Überlegungen über die Patterson-Synthese gelöst werden:

Es wurde zunächst davon ausgegangen, daß die Teilchen untereinander im KNaO ähnliche Abstände wie in den Ausgangsverbindungen Na_2O und K_2O haben. Die Punktlage 2a muß dann mit Natrium besetzt sein, da die bei einer Länge der a-Achse von 400,2 pm innerhalb der zentrierten C-Fläche möglichen Teilchenabstände für eine Belegung mit Kalium oder Sauerstoff zu klein sind.

Legt man weiterhin aus den Ausgangsverbindungen Na-O-Abstände von ca. 240 pm und K-O-Abstände von ca. 278 pm zugrunde, so können durch einfache geometrische Überlegungen für das oben vorgestellte Strukturmodell von KNaO die zu erwartenden z-Parameter der Punktlage 2c leicht berechnet werden. Somit wird Kalium wahrscheinlich in 2c mit $z \approx 0,34$

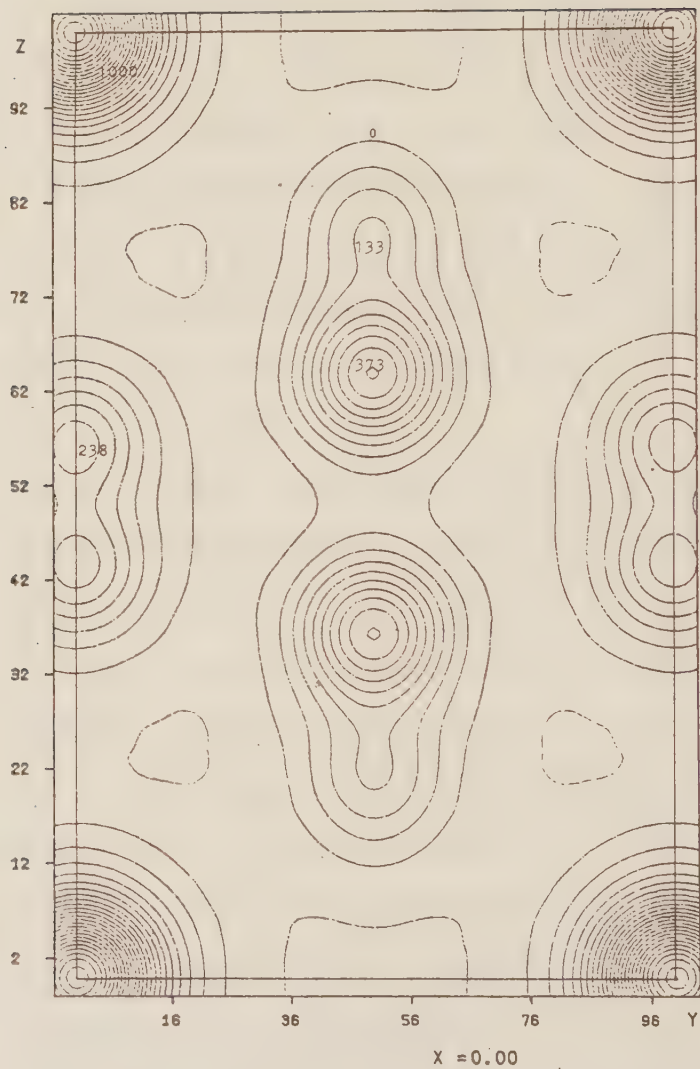


Abb. 36 : Patterson-Synthese von KNaO

und Sauerstoff mit $z \approx 0,79$ liegen. Mit diesen Informationen war die Patterson-Funktion von KNaO relativ leicht zu interpretieren und es hat sich gezeigt, daß obiger Strukturvorschlag für KNaO richtig war. Als besonders nützlich hat sich dabei ein Schnitt durch die x-y-Ebene der Patterson-Synthese mit $x = 0,00$ erwiesen (Abb. 36). Aus dem Na-O-Vektor $0, 1/2, 0,79$ und dem Na-K-Vektor $0, 1/2, 0,36$ waren die exakten z-Parameter für Sauerstoff und Kalium zu berechnen.

4.3 Strukturverfeinerung

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{11} [\text{\AA}^2]$	$U_{33} [\text{\AA}^2]$
Na	0,0000	0,0000	0,0000	0,0215(2)	0,0280(3)
K	0,0000	0,5000	0,3642(1)	0,0372(2)	0,0283(2)
O	0,0000	0,5000	0,7931(3)	0,0222(4)	0,0227(5)
$U_{11} = U_{22}$ für tetragonale Symmetrie Die Besetzungsfaktoren aller Punktlagen sind 1.					

Tab. 17: Strukturparameter von KNaO

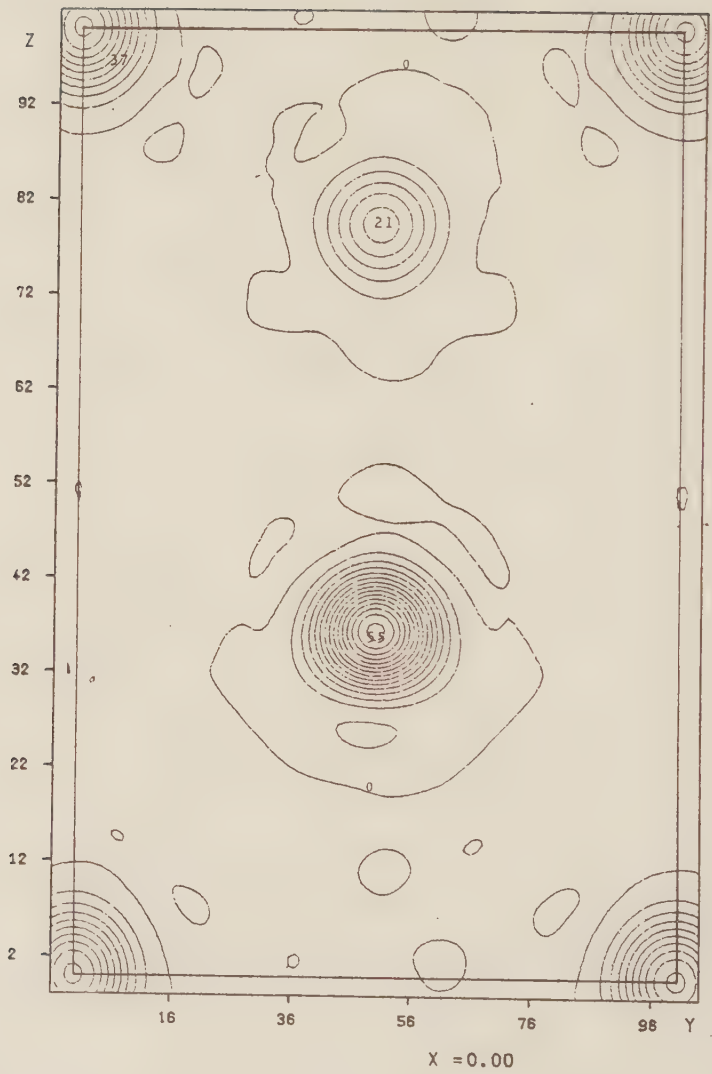


Abb. 37: Fourier-Synthese von KNaO

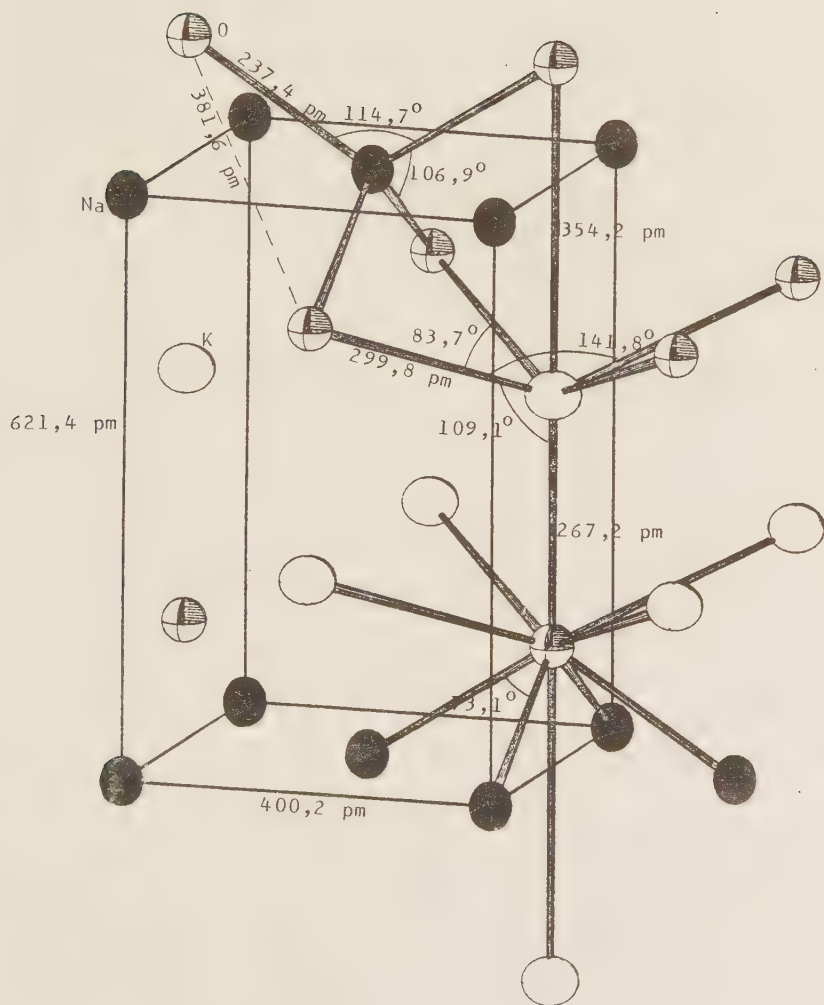


Abb.38 : Struktur von KNaO

h	k	l	F ₀	F _c	h	k	l	F ₀	F _c	h	k	l	F ₀	F _c
1	1	0	22	22	3	5	2	4	3	3	3	5	1	1
0	2	0	44	44	0	6	2	1	1	0	4	5	7	7
2	2	0	30	30	1	6	2	3	3	1	4	5	5	5
1	3	0	8	8	2	6	2	1	0	2	4	5	5	6
3	3	0	5	5	0	0	3	26	26	3	4	5	3	3
0	4	0	17	17	0	1	3	17	17	0	5	5	3	3
2	4	0	13	13	1	1	3	2	2	1	5	5	0	1
4	4	0	7	7	0	2	3	18	19	2	5	5	2	2
1	5	0	3	3	1	2	3	11	11	0	0	6	10	10
3	5	0	2	2	2	2	3	14	14	0	1	6	6	6
0	6	0	6	6	0	3	3	8	8	1	1	6	1	1
2	6	0	5	5	1	3	3	1	1	0	2	6	8	8
0	0	1	2	2	2	3	3	6	6	1	2	6	4	4
0	1	1	9	10	3	3	3	1	1	2	2	6	6	6
1	1	1	30	30	0	4	3	8	8	0	3	6	3	3
0	2	1	2	3	1	4	3	5	5	1	3	6	1	1
1	2	1	7	7	2	4	3	6	6	2	3	6	3	3
2	2	1	2	2	3	4	3	3	3	3	3	6	0	1
0	3	1	5	5	4	4	3	3	3	0	4	6	4	4
1	3	1	15	15	0	5	3	3	3	1	4	6	2	2
2	3	1	4	4	1	5	3	1	1	2	4	6	3	3
3	3	1	9	9	2	5	3	3	3	3	4	6	1	1
0	4	1	1	1	3	5	3	1	1	0	5	6	1	1
1	4	1	3	3	0	6	3	3	3	1	5	6	1	1
2	4	1	1	1	1	6	3	2	2	0	0	7	6	6
3	4	1	2	2	0	0	4	3	3	0	1	7	3	3
4	4	1	1	1	0	1	4	9	9	1	1	7	12	12
0	5	1	2	2	1	1	4	20	21	0	2	7	5	5
1	5	1	6	6	0	2	4	2	2	1	2	7	2	2
2	5	1	1	1	1	2	4	7	7	2	2	7	4	4
3	5	1	4	4	2	2	4	2	2	0	3	7	2	2
4	5	1	1	0	0	3	4	5	5	1	3	7	8	8
0	6	1	1	1	1	3	4	12	12	2	3	7	1	2
1	6	1	1	1	2	3	4	4	4	3	3	7	5	5
2	6	1	1	1	3	3	4	7	7	0	4	7	2	2
0	0	2	2	2	0	4	4	1	1	1	4	7	1	1
0	1	2	31	31	1	4	4	3	3	2	4	7	2	2
1	1	2	25	25	2	4	4	1	1	0	0	8	7	7
0	2	2	3	2	3	4	4	2	2	0	1	8	1	1
1	2	2	19	19	4	4	4	0	0	1	1	8	1	1
2	2	2	3	3	0	5	4	2	2	0	2	8	5	5
0	3	2	14	14	1	5	4	5	5	1	2	8	1	1
1	3	2	13	13	2	5	4	2	2	2	2	8	4	4
2	3	2	10	10	3	5	4	3	3	0	3	8	1	1
3	3	2	8	8	0	0	5	18	18	1	3	8	1	1
0	4	2	2	2	0	1	5	12	12	2	3	8	1	1
1	4	2	8	8	1	1	5	2	2	0	0	9	2	2
2	4	2	1	1	0	2	5	13	13	0	1	9	5	5
3	4	2	5	5	1	2	5	9	9	1	1	9	2	1
4	4	2	1	1	2	2	5	10	11	0	2	9	2	2
0	5	2	5	5	0	3	5	7	7	1	2	9	4	4
1	5	2	5	5	1	3	5	1	1	2	2	9	2	1
2	5	2	4	4	2	3	5	6	6	0	0	10	1	0

Tabelle 18 : Liste der F₀- und F_c-Werte von KNaO

Mit dem in Abschnitt 4.2 angesprochenen Strukturmodell für KNaO wurden unter Verwendung isotroper Temperaturfaktoren erste Verfeinerungsrechnungen durchgeführt. Der R-Wert betrug zunächst 0,047. In einer $F_o - F_c$ -Differenz-Fourier-Synthese war an den Natrium- und Kalium-Teilchen eine Restelektronendichte zu beobachten, die auf eine Anisotropie der Temperaturbewegung dieser Ionen hindeutet. Anschließende Verfeinerungen der anisotropen U-Werte und der z-Parameter für K und O führten zu $R = 0,0155$. Somit war die Struktur von KNaO geklärt und sehr gut verfeinert. Tabelle 17 gibt über die kristallographischen Daten von KNaO Auskunft. Der strukturelle Aufbau, "Bindungswinkel", Ionenabstände und Koordinationsverhältnisse sind der Abb. 38 zu entnehmen. Abb. 37 zeigt eine Fourier-Synthese (24,61) von KNaO (Schnitt durch x-y-Ebene mit $x = 0,00$).

5. Beschreibung der Struktur von KNaO

KNaO stellt das erste Beispiel für eine Verbindung der Alkalimetalloxide Me_2O untereinander dar. Es kristallisiert im Anti-PbFCl-Strukturtyp (62). In Analogie zur Struktur von CuTe (63) liegen parallel zu (001) Schichten aus zweidimensional kantenverknüpften, verzerrten $[NaO_{4/4}]$ -Tetraedern vor, deren

O- über K-Teilchen durch Ausbildung von O-K...O-K Ketten längs [001] miteinander verbunden sind, wodurch sich der o.g. Anti-PbFCl-Typ ergibt. Das Verknüfungsprinzip veranschaulicht die Abb. 39). Der besseren Übersicht wegen sind jeweils nur drei $[\text{NaO}_{4/4}]$ -Tetraeder einer Schicht gezeichnet. Für sich allein gesehen, bilden die O-Teilchen gestauchte Pyramiden, die in ihrer Basis zweidimensional syntaktisch kantenverknüpft sind. Aus der Sicht des Na_2O -Gitters wird diese Struktur sofort verständlich: Wie Abb. 40 zeigt, erhält man die Anordnung der Na-Teilchen im KNaO, wenn man die Flächen-diagonalen der Metallschichten parallel zu (001) im Na_2O betrachtet. Hier sind dann in jeder zweiten Kationenschicht die Na- durch K-Ionen ersetzt, die sich dann aber nicht mehr in Tetraeder-, sondern in der Nähe der Oktaederlücken befinden. Die damit verbundene erhöhte elektrostatische Abstoßung der K- gegenüber den Na-Ionen wird durch tetragonale Verzerrung und Aufweitung des Na_2O -Wirtsgitters längs [001] ausgeglichen.

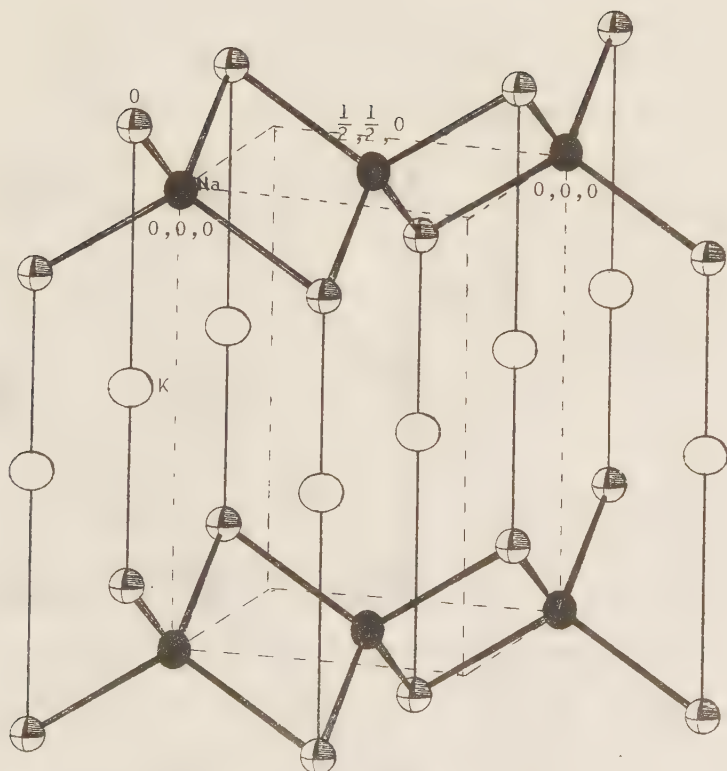


Abb. 39: Anordnung der $[\text{NaO}_{4/4}]$ -Tetraeder im KNaO und die Verknüpfung deren Schichten über die K-Teilchen

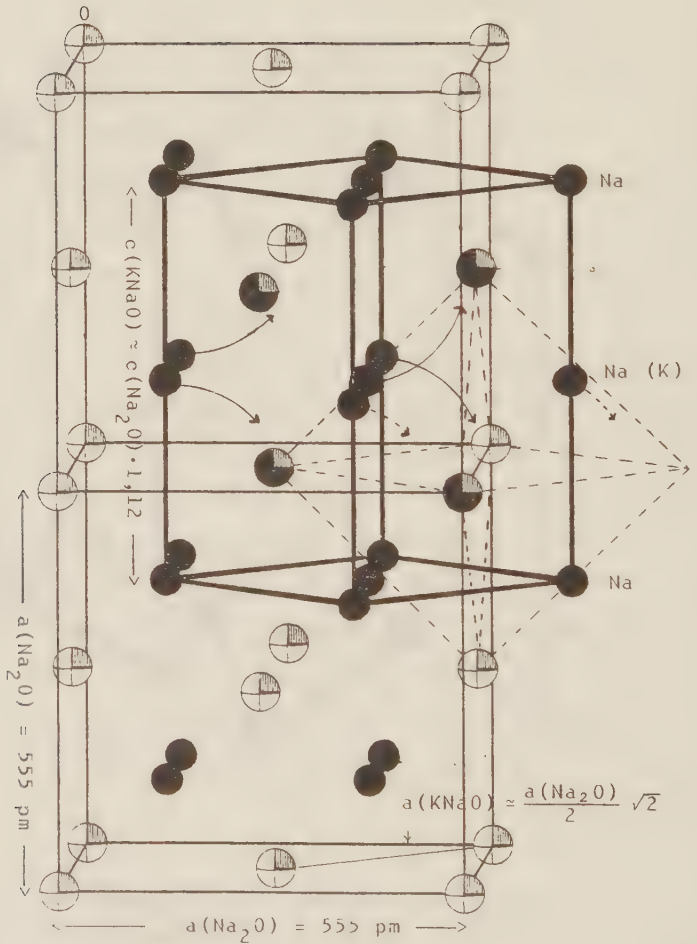


Abb. 40: Herleitung der KNaO-Struktur aus dem
Anti-CaF₂-Gitter des Na₂O

VIII. VERHALTEN VON KNaO UNTER O_2

Im Rahmen systematischer Untersuchungen an Verbindungen des Formeltyps ABO interessiert auch das Verhalten dieser Spezies unter Sauerstoff (10,11). Während $\text{MeTl}^{\text{I}}\text{O}$ (Me = Alkalimetall) im Sauerstoffstrom bei 570 K vollständig in $\text{MeTl}^{\text{III}}\text{O}_2$ überführt wird, bildet sich aus farblosem KAgO beim Erwärmen auf 440-450 K unter Sauerstoff ein rotes Oxid KAgO_x mit $x=1,4-1,6$ (10,11). Bei diesem Oxidationsvorgang scheint es sich nicht um eine gewöhnliche Peroxidbildung zu handeln. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, daß hier O_2 in die "Kanäle" (11) der KAgO -Struktur eingelagert wird.

Im Vergleich zu diesen Ergebnissen war es interessant, auch Kenntnisse über das Verhalten von KNaO gegenüber O_2 zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde KNaO im O_2 -Strom differentialthermoanalytisch untersucht. Die Sauerstoffaufnahme beginnt bei 410 K (140°C). KNaO wurde bis 565 K (290°C) erhitzt und 24 Stunden bis zur Gewichtskonstanz getempert. Guinier-Aufnahmen des entstandenen gelben Produktes enthielten die Beugungslinien von Na_2O_2 und $\alpha\text{-K}_2\text{O}$. Offenbar hatten sich aus KNaO unter Einwirkung von Sauerstoff diese Bestandteile gebildet. (Na_2O wird unter O_2 zu Na_2O_2 und K_2O zu $\alpha\text{-K}_2\text{O}$ oxidiert.) Aus der Gewichtszunahme konnte berechnet werden, daß *

KNaO 90% des für die oben angesprochene Oxidationsreaktion erforderlichen Sauerstoffs aufgenommen hatte. Da das entstandene Substanzgemisch sehr stark gesintert war, ist es verständlich, daß keine quantitative Zersetzung des KNaO erfolgt ist. Abb. 41 zeigt die Guinier-Aufnahme des Oxidationsproduktes von KNaO und Tabelle 19 deren Auswertung.

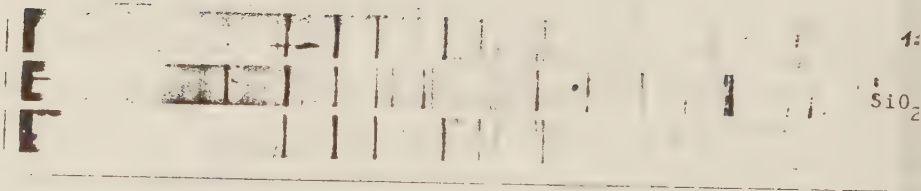


Abb. 41: Guinier-Aufnahme des Oxidationsproduktes
von KNaO ($\text{Cu}_{K\alpha_1}$)

Tabelle 19: Auswertung einer Guinier-Aufnahme des
Oxidationsproduktes von $\text{KNaO} (\text{Cu}_{\text{K}\alpha_1})$

a) Hexagonale Indizierung von Na_2O_2

$$\begin{aligned} a &= 622,5(9) \text{ pm}; \quad c = 448,9(9) \text{ pm} \\ a_{\text{Lit.}} &= 622 (1) \text{ pm}; \quad c_{\text{Lit.}} = 447 (1) \text{ pm} \\ &\quad (34,65) \end{aligned}$$

b) Tetragonale Indizierung von $\alpha\text{-K}_2\text{O}$

$$\begin{aligned} a &= 404,4(6) \text{ pm}; \quad c = 671,5(6) \text{ pm} \\ a_{\text{Lit.}} &= 403,4(5) \text{ pm}; \quad c_{\text{Lit.}} = 669,9(5) \text{ pm} \\ &\quad (34,65) \end{aligned}$$

Nr.	I_0	h k l	$\sin^2 \theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^5$	Substanz
1	3	1 0 1	4944	4986	a)
3	4	1 1 0	6115	6125	a)
5	10	1 1 1	9067	9069	a)
6	6	2 0 1	11107	11111	a)
8	3	2 1 0	14267	14291	a)
11	3	2 1 1	17240	17235	a)
12	6	1 1 2	17894	17904	a)
13	8	3 0 0	18361	18374	a)
15	2	2 1 2	26085	26070	a)
16	4	2 2 1	27465	27443	a)
2	10	0 0 2	5261	5263	b)
4	10	1 1 0	7250	7256	b)
7	10	1 1 2	12529	12520	b)
9	8	2 0 0	14512	14513	b)
10	8	1 0 3	15468	15471	b)
14	8	2 0 2	19777	19776	b)
17	5	2 2 0	29107	29026	b)

Aus der DTA-Kurve war zu entnehmen, daß die Gewichtszunahme bei der Oxidation von KNaO in zwei Stufen bei 410 K und 513 K erfolgt (vgl. Abb. 42). Daher wurde in einem zweiten Versuch eine Probe von KNaO bei 430 K im Sauerstoffstrom getempert. Dabei entstand ein Produkt, dessen Guinier-Aufnahme die Beugungslinien von Na_2O , $\alpha\text{-K}_2\text{O}_2$ sowie unzersetztem KNaO erkennen ließ. Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß KNaO unter 1 bar O_2 -Druck nicht zu einem Peroxid oxidiert wird, sondern gemäß folgender Reaktion zerfällt:

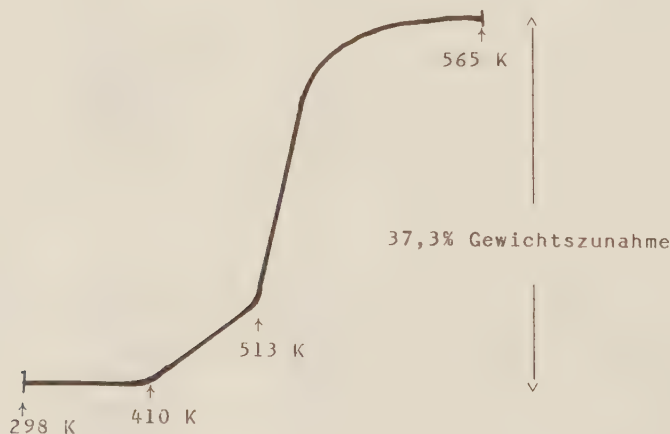
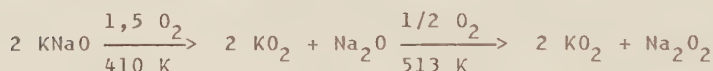


Abb. 42 : Skizze der TG - Kurve von KNaO unter O_2

IX. DIE VERBINDUNG RbNaO

In der homologen Reihe der Alkalimetalle zeichnen sich Kalium und Rubidium durch die Ähnlichkeit ihrer chemischen Eigenschaften aus. Da sich auch die Ionenradien relativ wenig voneinander unterscheiden, (r_{K^+} : 133 pm, r_{Rb^+} : 148 pm) bilden Kalium und Rubidium eine Anzahl isotyper Verbindungen. Hier wird gezeigt, daß auch ein mit KNaO isotypes RbNaO existiert. Weitere Verbindungen wurden im System Na_2O/Rb_2O nicht gefunden.

1. Darstellung von RbNaO

RbNaO ist unter fast gleichen Bedingungen wie KNaO darstellbar. Äquimolare Mischungen aus Na_2O und Rb_2O wurden 1 Stunde bei 720 K getempert, danach durch Zerreiben in einem Mörser homogenisiert und erneut getempert. Guinier-Aufnahmen des erhaltenen, schwach gelblichen RbNaO zeigten große Ähnlichkeit mit den Röntgenbeugungsdiagrammen von KNaO.

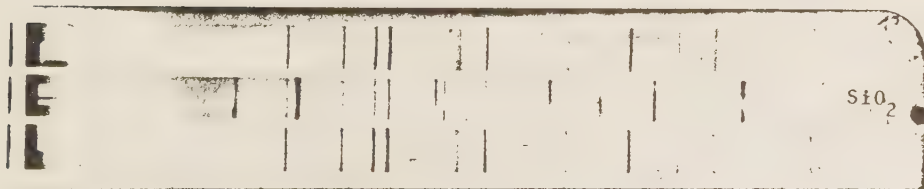


Abb. 43: Guinier-Aufnahme von RbNaO ($Cu_{K\alpha_1}$)

Tabelle 20: Tetragonale Indizierung einer Guinier-Aufnahme von RbNaO ($\text{Cu}_{K\alpha_1}$)

$a = 409,3(9) \text{ pm}$; $c = 653,1(9) \text{ pm}$

$c/a = 1,596$

Nr.	I_0	h	k	l	$\sin^2 \theta_0 \cdot 10^5$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^5$
1	1	0	0	1	1384	1391
2	7	1	0	1	4923	4933
3	6	1	1	0	7070	7083
4	8	1	1	1	8460	8474
5	10	1	0	2	9095	9106
6	3	0	0	3	12506	12519
7	4	1	1	2	12639	12648
8	7	2	0	0	14151	14167
9	2	1	0	3	16060	16061
10	3	2	1	1	19083	19099
11	2	1	1	3	19597	19603
12	7	2	1	2	23279	23273
13	1	1	0	4	25763	25798
14	3	2	0	3	26681	26686
15	2	2	2	0	28309	28334
16	4	1	1	4	29361	29340
17	1	2	1	3	30231	30228
18	1	3	0	1	33293	33266
19	1	3	1	0	35448	35417
20	2	3	1	1	36806	36808
21	2	3	0	2	37422	37439

Die Guinier-Aufnahmen von RbNaO konnten tetragonal indiziert werden ($a = 409,3(9) \text{ pm}$, $c = 653,1(9) \text{ pm}$, $c/a = 1,595$). Die Dichte wurde mit $d_{\text{exp}} = 3,70 \text{ g cm}^{-3}$ experimentell bestimmt. Mit $Z = 2$ Formeleinheiten pro Elementarzelle ergibt sich bei einem molaren Zellvolumen von $65,92 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ eine röntgenographisch ermittelte Dichte von $3,78 \text{ g cm}^{-3}$. Im Vergleich hierzu schätzt man aus den BILTZSCHEN Inkrementen das molare Volumen der Elementarzelle zu $75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Das aus den Ausgangsverbindungen für RbNaO abgeschätzte Molvolumen beträgt $36,17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pro Formeleinheit bzw. $72,34 \text{ cm}^3$ pro Elementarzelle (vgl. S. 92). Man sieht, daß, wie bei der Bildung von KNaO , auch RbNaO mit $32,96 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pro Formeleinheit im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen unter Volumenkontraktion entsteht.

2. Darstellung und Untersuchung von RbNaO -Einkristallen

Farblose Einkristalle von RbNaO konnten durch 60-tägiges Tempern bei 740 K dargestellt werden, nachdem der Schmelzpunkt mit ca. 770 K ermittelt worden war. Auch RbNaO scheint unter Abscheidung von festem Na_2O beim Schmelzen peritektisch zu zerfallen. Wahrscheinlich ist das Phasendiagramm $\text{Na}_2\text{O}/\text{Rb}_2\text{O}$ ähnlich beschaffen wie das System $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$. (Genauere Untersuchungen wurden wegen des großen zeitlichen Aufwandes unterlassen.)

Sowohl durch die Indizierung der Pulver-Aufnahmen als auch durch Einkristalluntersuchungen hat sich gezeigt, daß für RbNaO die gleichen Auslöschungsbedingungen wie für KNaO gelten: $h + k = 2n$ für Reflexe $(hk0)$. Die aus den Guinier-Aufnahmen gefundene Kristallmetrik wurde durch die Einkristalluntersuchungen bestätigt. (Eine Sammlung der Reflexintensitäten war leider nicht möglich, da sich der Kristall später aufgrund einer Beschädigung des Markröhrchens zersetzt hat.)

Pulverintensitätsrechnungen für Guinier-Aufnahmen ließen schließlich nicht mehr daran zweifeln, daß KNaO und RbNaO isotyp sind. Legt man auch hier die Ionenabstände der Ausgangsverbindungen mit 240 pm für Na-O und 292 pm für Rb-O zugrunde, ergeben sich anhand geometrischer Überlegungen (vgl. S. 113) als Parameter der Punktlage $2c$ für RbNaO : Rb in $2c$ mit $z \approx 0,36$; O in $2c$ mit $z \approx 0,81$. Entsprechende Rechnungen zeigen, daß für diesen Vorschlag die berechneten mit den beobachteten Reflexintensitäten gut übereinstimmen (Abb.45).



Abb. 44: Präzessions-Aufnahme von RbNaO , $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, $(hk0)$ -Ebene (vgl. Abb. 34).

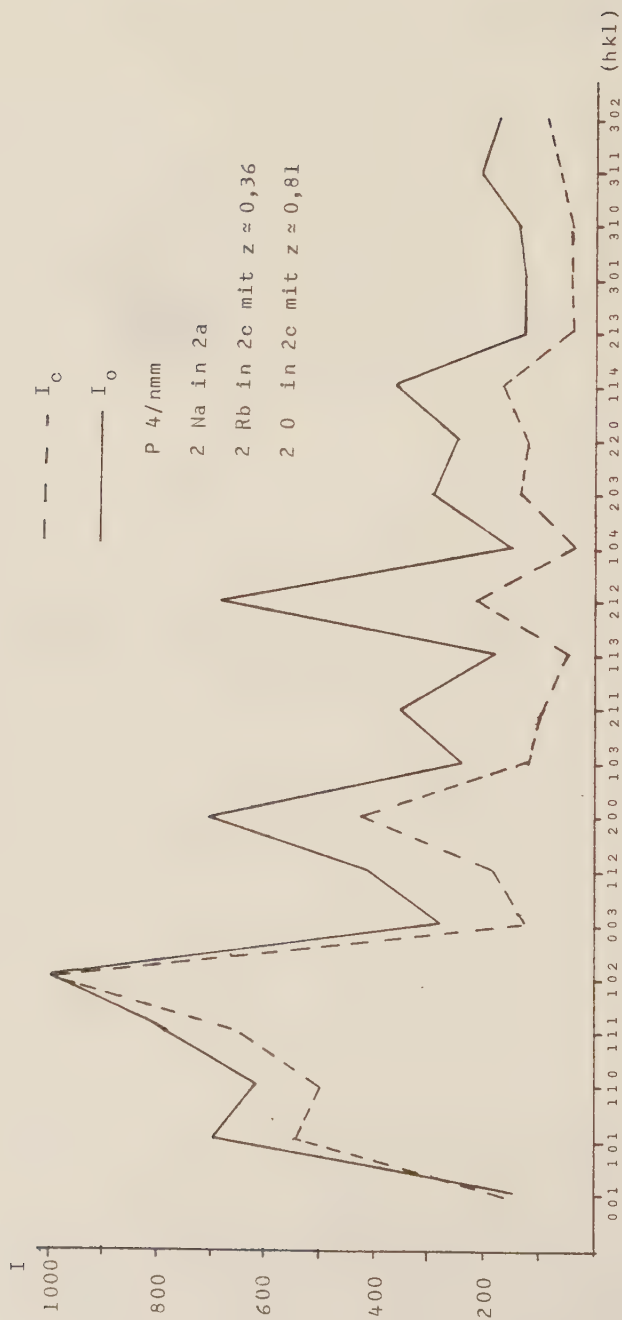


Abb. 45: Intensitätsverlauf von RbNaO

X. MISCHKRISTALLE DES TYP $K_xRb_{1-x}NaO$ ($0 \leq x \leq 1$)

Die geringen Unterschiede in den Ionenradien von K^+ und Rb^+ , die Ähnlichkeit der chemischen und physikalischen Eigenschaften beider Metalle und die Isotypie von $KNaO$ und $RbNaO$ geben Anlaß zu der Vermutung, daß beide Verbindungen eine lückenlose Mischkristallreihe bilden. Dies ist der Fall, und die Ergebnisse entsprechender Untersuchungen werden im folgenden Kapitel erläutert.

Gemenge verschiedener Mischungsverhältnisse der Ausgangskomponenten Na_2O , K_2O und Rb_2O oder $KNaO$ und $RbNaO$ wurden unter den bereits in Abschnitt VI/4 und IX/ 1 (S.87 und 127) angesprochenen Bedingungen getempert. Guinier-Aufnahmen der entstandenen Produkte bestätigten die Annahme der Existenz einer Mischkristallreihe des Typs $K_xRb_{1-x}NaO$ ($0 \leq x \leq 1$). Folgende Abbildungen (Strichdiagramme der Guinier-Aufnahmen) und Tabellen zeigen die Auswertung der Röntgenbeugungsaufnahmen sowie den annähernd linearen Verlauf der Gitterkonstanten a , c [x] und c/a [x] und das Intensitätsprofil der Mischkristalle aus $KNaO$ und $RbNaO$. Interessant ist der Intensitätsverlauf des Reflexes (001), der bei $KNaO$ zufällig ausgelöscht ist und mit zunehmendem Anteil an Rubidium sichtbar wird.

Tabelle 21: Tetragonale Indizierung einer Guinier-
Aufnahme von $K_{0,751}Rb_{0,249}NaO$ ($Cu_{K\alpha_1}$)

$a = 403,7(9) \text{ pm}$; $c = 629,0(9) \text{ pm}$

$c/a = 1,558$

Nr.	I_0	h	k	l	$\sin^2 \theta_0 \cdot 10^5$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^5$
1	5	1	0	1	5095	5140
2	4	1	1	0	7277	7281
3	10	1	1	1	8781	8780
4	10	1	0	2	9631	9638
5	6	1	1	2	13281	13278
6	9	2	0	0	14571	14561
7	4	1	0	3	17131	17134
8	1	2	1	1	19694	19701
9	5	2	1	2	24226	24199
10	4	2	0	3	28054	28055
11	3	2	2	0	29017	29123
12	4	1	1	4	31262	31270
13	1	3	1	0	36395	36404
14	4	3	1	1	37904	37903

Tabelle 22: Tetragonale Indizierung einer Guinier-

Aufnahme von $K_{0,500}^{Rb}{}_{0,500}^{Na}O$ ($Cu_{K\alpha_1}$)

$a = 405,4(9) \text{ pm}$; $c = 635,2(9) \text{ pm}$

$c/a = 1,567$

Nr.	I_0	h	k	l	$\sin^2 \theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^5$
1	6	1	0	1	5089	5081
2	4	1	1	0	7227	7221
3	9	1	1	1	8698	8691
4	10	1	0	2	9495	9492
5	6	1	1	2	13101	13102
6	2	0	0	3	13237	13234
7	9	2	0	0	14448	14441
8	3	1	0	3	16853	16844
9	2	2	1	1	19520	19522
10	6	2	1	1	23946	23933
11	2	1	0	4	27106	27138
12	4	2	0	3	27690	27675
13	2	2	2	0	28869	28882
14	2	2	1	3	31310	31286
15	4	3	1	1	37557	37574

Tabelle 23: Tetragonale Indizierung einer Guinier-

Aufnahme von $K_{0,254}^{Rb}{}_{0,746}^{Na}O$ ($Cu_{K\alpha_1}$)

$a = 408,1(9)$ pm; $c = 645,6(9)$ pm

$c/a = 1,582$

Nr.	I_o	h	k	l	$\sin^2\theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^5$
1	1	0	0	1	1410	1423
2	6	1	0	1	4969	4986
3	5	1	1	0	7099	7126
4	9	1	1	1	8529	8549
5	10	1	0	2	9238	9257
6	5	1	1	2	12799	12819
7	8	2	0	0	14228	14252
8	3	1	0	3	16349	16374
9	3	2	1	1	19213	19238
10	1	2	0	2	19958	19945
11	6	2	1	2	23504	23508
12	1	1	0	4	26353	26338
13	3	2	0	3	27068	27062
14	2	2	2	0	28530	28503
15	1	2	2	1	29919	29926
16	1	3	0	1	33474	33489
17	1	3	1	0	35624	35629
18	3	3	1	1	37059	37052
19	2	3	0	2	37794	37760



Abb. 46: Strichdiagramme der Pulveraufnahmen von
 $K_xRb_{1-x}NaO$

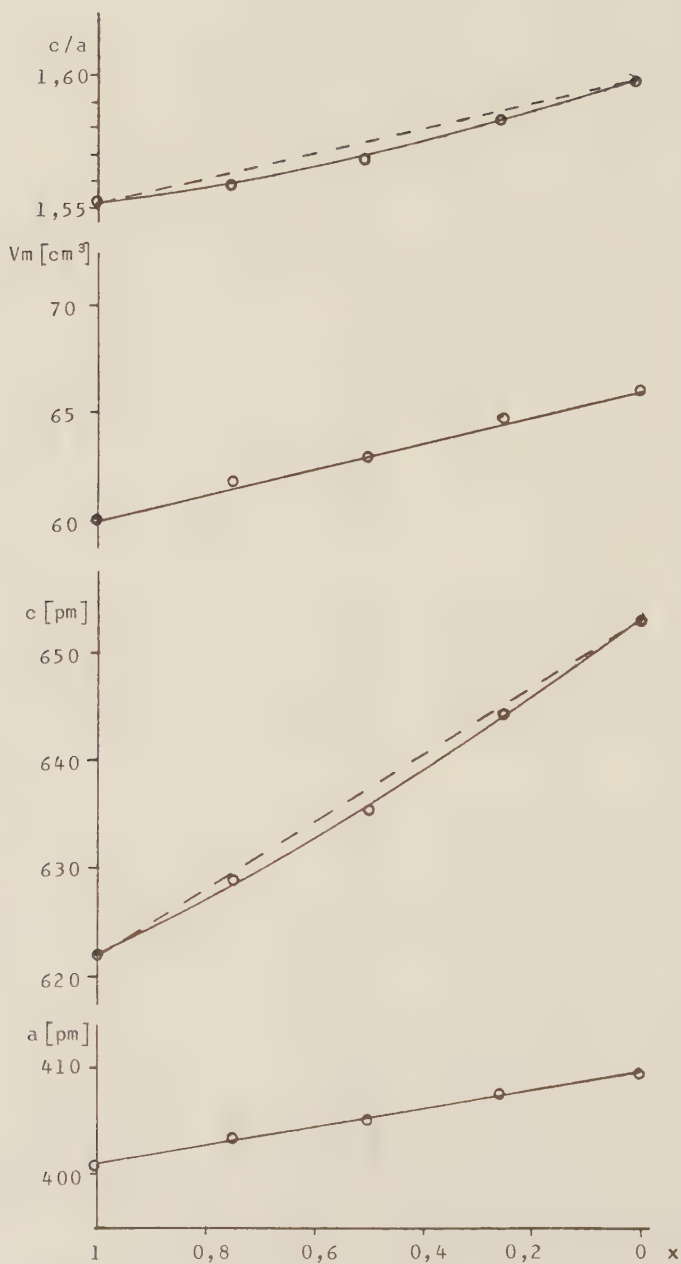


Abb. 47: Verlauf der Gitterkonstanten a und c von $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{NaO}$ als Funktion von x .

XI. MISCHKRISTALLE DES TYP $K_{2-x}Rb_xO$ ($0 \leq x \leq 2$)

Nicht nur $KNaO$ und $RbNaO$, sondern auch die Ausgangskomponenten K_2O und Rb_2O weisen eine lückenlose Mischkristallbildung auf. Entsprechende Gemenge variierender Zusammensetzungen wurden 1 Stunde bei 630 K getempert. Guinier-Aufnahmen der Reaktionsprodukte enthielten keine Beugungslinien der Ausgangsverbindungen mehr, sondern deuteten auf die Existenz einphasiger Präparate hin und waren kubisch indizierbar. Auch in diesem Falle waren die getemperten Produkte stark gesintert; die Farben unterschieden sich nicht wesentlich von denen der Ausgangsmischungen und waren wie K_2O schwach rötlich bis schwach grün-gelb bei zunehmendem Anteil an Rb_2O . Folgende Tabellen und Abbildungen zeigen die Auswertungen der Pulveraufnahmen sowie den Intensitätsverlauf der Mischkristallreihe $K_{2-x}Rb_xO$ und die Änderung der Gitterkonstanten a $[x]$. Während man bei $K_xRb_{1-x}NaO$ in c $[x]$ eine sehr geringe konkave Abweichung vom idealen Verlauf der Vegardschen Geraden beobachten kann (Abb. 47), sieht man, daß sich im $K_{2-x}Rb_xO$ (Abb. 49) die Änderung der Gitterkonstanten a durch eine leichte konvexe Abweichung von der Linearität auszeichnet. Es wäre jedoch zum gegenwärtigen Zeitpunkt der Untersuchungen verfrüht, als Ursache etwa eine nicht statistische Verteilung der K- und Rb-Teilchen in den beiden Mischkristallspezies zu diskutieren. Hierzu müßten Intensitätsmessungen an Einkristallen durchgeführt werden.

Tabelle 24: Kubische Indizierung einer Guinier-

Aufnahme von $K_{1,59}^{Rb}O_{0,41}^0$ ($Cu_{k\alpha_1}$)

$a = 651,1(5) \text{ pm}$

Nr.	I_0	h	k	l	$\sin^2 \theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^5$
1	2	1	1	1	4185	4199
2	9	2	0	0	5585	5598
3	10	2	2	0	11189	11196
4	1	3	1	1	15380	15395
5	4	2	2	2	16784	16795
6	3	4	0	0	22403	22393
7	4	4	2	0	27995	27991
8	4	4	2	2	33598	33589

Tabelle 25: Kubische Indizierung einer Guinier-

Aufnahme von $K_{1,00}^{Rb}{}_{1,00}^0$ ($Cu_{K\alpha_1}$)

$$a = 662,2(5) \text{ pm}$$

Nr.	I_o	h	k	l	$\sin^2 \theta_o \cdot 10^5$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^5$
1	1	1	1	1	4043	4058
2	10	2	0	0	5383	5411
3	10	2	2	0	10783	10822
4	3	2	2	2	16179	16233
5	2	4	0	0	21604	21644
6	4	4	2	0	26990	27055
7	4	4	2	2	32437	32466

Tabelle 26 : Kubische Indizierung einer Guinier-

Aufnahme von $K_{0,36}^{Rb} 1,64^0$ ($Cu_{K\alpha_1}$)

$$a = 670,7(5) \text{ pm}$$

Nr.	I_0	h	k	l	$\sin^2 \theta_0 \cdot 10^5$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^5$
1	8	2	0	0	5253	5275
2	10	2	2	0	10527	10550
3	4	2	2	2	15792	15825
4	3	4	0	0	21050	21099
5	5	4	2	0	26334	26374
6	4	4	2	2	31610	31649

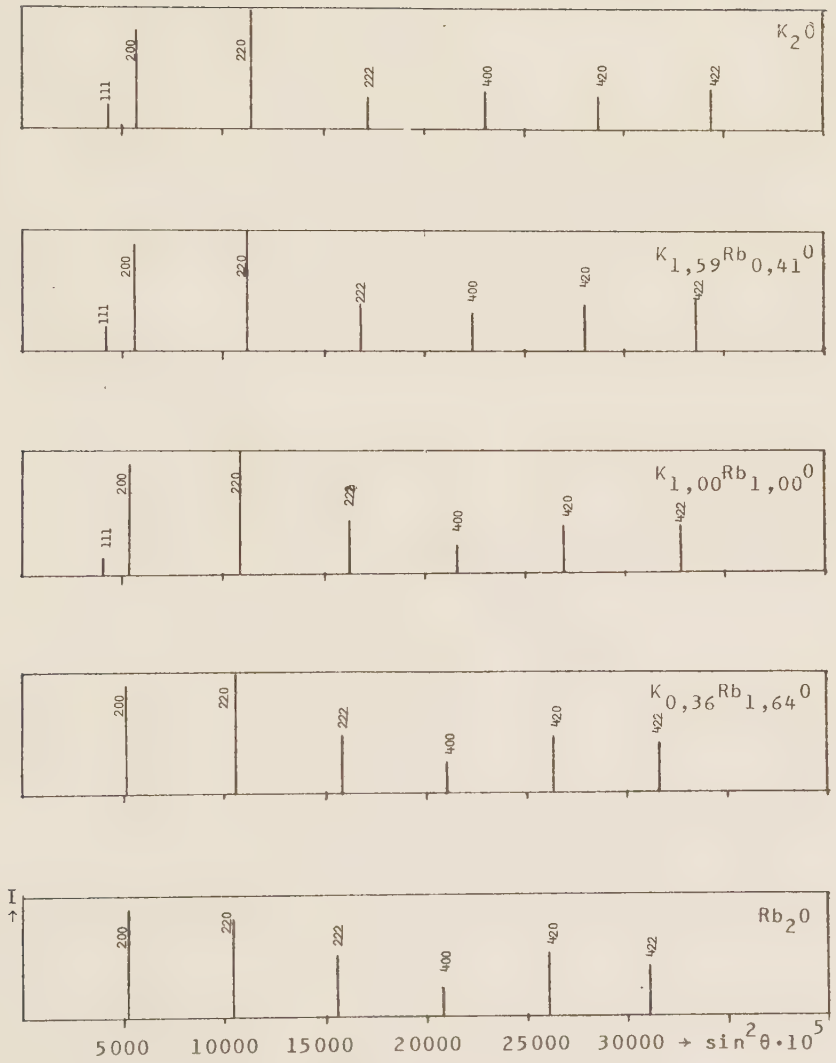


Abb. 48: Strichdiagramme der Pulveraufnahmen von $K_{2-x}Rb_xO$

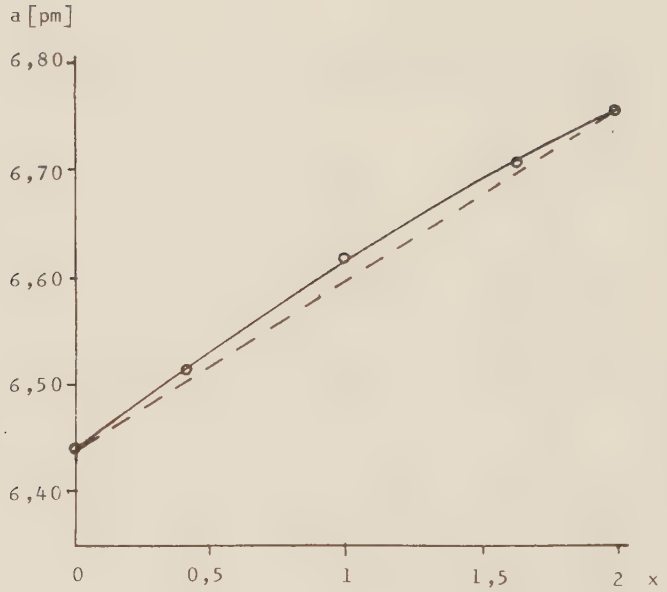


Abb. 49: Verlauf der Gitterkonstanten
von $K_{2-x}Rb_xO$; a [x]

XII. VORUNTERSUCHUNGEN AN WEITEREN BINÄREN ALKALIMETALL-OXIDSYSTEMEN

In der folgenden kurzen Zusammenfassung sollen die Ergebnisse einiger Voruntersuchungen an anderen Alkalimetall-oxidsystemen dargestellt werden. Sie mögen als Ansatzpunkt für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet dienen. Während bislang die Rede von den Systemen $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Rb}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{O}/\text{Rb}_2\text{O}$ war, werden hier die Systeme $\text{Rb}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ und $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ angesprochen.

Äquimolare Gemenge von Rb_2O und Cs_2O waren nach DTA-Untersuchungen bei 630 K geschmolzen. Guinier-Aufnahmen zeigten die Beugungslinien der Ausgangsverbindungen; die Bildung einer Verbindung wurde nicht beobachtet. Gleiches gilt für äquimolare $\text{K}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ -Gemenge, die 15 Minuten bei 630 K getempert wurden.

Weiterhin wurden Mischungen von Li_2O und K_2O bei 750 K 15 Minuten getempert. Das Produkt war stark gesintert; Guinier-Aufnahmen ließen die Beugungslinien der Ausgangsverbindungen erkennen. Unter obigen Versuchsbedingungen konnte also keine Verbindungsbildung beobachtet werden.

Die Anwendung anderer Präparationswege zur Darstellung von Interalkalimetall-oxiden hatte keine Vorteile. So

wurde die Herstellung einer Verbindung des Typs $K_{2-x}Rb_xO$ über die direkte Oxidation einer K-Rb-Legierung (Molverhältnis 2:1) versucht. Die Gitterkonstanten des entstandenen Produktes waren jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit mit denen von K_2O identisch. Möglicherweise zersetzt sich die Verbindung beim Abdestillieren des überschüssigen Metalls, wobei das niedriger siedende Rubidium zuerst aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, so daß die Stöchiometrie des entstandenen Produktes nicht mehr der Zusammensetzung der eingesetzten Legierung entspricht.

XIII. ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

1. Zusammenfassung

Neben der experimentellen Arbeit von PAPIN (4) über das System $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ und der thermodynamischen Berechnung des Phasendiagramms $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ von BEREZNOJ (5), wonach keine ternären Interalkalimetalloxydverbindungen gefunden wurden, waren bislang keine weiteren Untersuchungen an binären Systemen der Alkalimetalloxyde Me_2O in der Literatur bekannt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Zustandsdiagramm $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ erstmalig mit Hilfe differentialthermoanalytischer sowie röntgenographischer Pulver- und Einkristallmethoden bearbeitet. Weiterhin wurden die Systeme $\text{Na}_2\text{O}/\text{Rb}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{O}/\text{Rb}_2\text{O}$ behandelt. Zwischen $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{O}/\text{Cs}_2\text{O}$ und $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ konnte in Voruntersuchungen keine Verbindungsbildung beobachtet werden. Folgende Abbildung gibt einen Überblick über die nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit nunmehr bekannten Interalkalimetalloxydverbindungen.

	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
Li_2O	nach PAPIN (4) keine Verbindung	keine Verb. (?)		keine Verb. (?)
Na_2O	-	KNaO	RbNaO	keine Verb. (?)
K_2O	-	-	$\text{K}_{2-x}\text{Rb}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 2$)	keine Verb. (?)
Rb_2O	-	-	-	keine Verb. (?)

Tab. 27: Übersicht zu den an ternären Interalkali-
metalloxiden durchgeführten Untersuchungen

Die Ausgangsverbindungen wurden wie folgt dargestellt:

Li_2O durch thermischen Abbau von $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Vakuum;
 Na_2O durch Reaktion von NaOH mit durch Seigern gereinigtem metallischem Natrium; K_2O , Rb_2O und Cs_2O durch Oxidation der Metalle mit definierten Mengen an O_2 zu Me_2O_x ($x \approx 0,45$) und anschließender Abdestillation des Metallüberschusses. Verwendet wurde handelsübliches Kalium, das durch Seigern und durch Destillation gereinigt wurde. Die Darstellung von Rubidium und Cäsium erfolgte durch Reduktion von RbCl bzw. CsCl mit Calcium. Die Rohmetalle wurden durch Destil-

lation gereinigt. Eine Charakterisierung der Ausgangsverbindungen erfolgte durch Guinier-Aufnahmen und differentialthermoanalytische Untersuchungen.

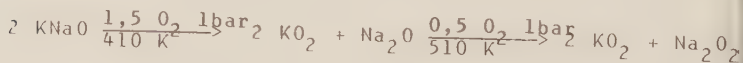
Im Zusammenhang mit den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit sind zwei große Schwierigkeiten hervorzuheben: die enorme Feuchtigkeitsempfindlichkeit der zu handhabenden Proben und deren extreme Reaktivität gegenüber allen herkömmlichen Tiegelmaterialien. Besonders an Cs_2O -haltigen Substanzgemengen erwiesen sich differentialthermoanalytische Untersuchungen als extrem schwierig, da stets Nebenreaktionen, wie Zersetzung der Ausgangsverbindungen bzw. Reaktionen mit dem Tiegelmaterial, zu beobachten waren. Entsprechende Experimente haben gezeigt, daß (mit Einschränkungen) Korund für die Untersuchung von Alkalimetalloxiden bei höheren Temperaturen das geeigneteste Tiegelmaterial ist.

- a) Das Zustandsdiagramm des Systems $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ konnte erstellt werden. Es existiert die bei 780 K unter Abscheidung von festem Na_2O peritektisch schmelzende Verbindung KNaO , das erste Interalkalimetalloxid. Der peritektische Punkt liegt bei einer Zusammensetzung von ca. 65 Mol-% K_2O . Weiterhin enthält das System ein Eutektikum aus ca. 87 Mol-% K_2O und 13 Mol-% Na_2O . Die eutektische Temperatur liegt bei 590 K (s.S. 100).

Diese Ergebnisse widerlegen eindeutig die Berechnungen von BEREZNOJ, der ein einfaches eutektisches System (eutektischer Punkt bei 1043 K mit 73 Mol-% K_2O mit eventuell begrenzter Mischkristallbildung postuliert hat (S. 3, 100).

Guinier-Aufnahmen von $KNaO$ konnten tetragonal mit $a = 400,9(8)$ pm und $c = 622,0(9)$ pm indiziert werden. Farblose Einkristalle von $KNaO$ ließen sich durch 60-tägiges Tempern bei 740 K darstellen. Zur Klärung der Kristallmetrik und zur Bestimmung der Raumgruppe wurden Drehkristall-Weißberg- und Präzessionsaufnahmen angefertigt. Mit einem Vierkreisdiffraktometer wurden 1139 Reflexe vermessen. Für die Strukturbestimmung von $KNaO$ wurden die hieraus gemittelten Intensitätsdaten von 159 symmetrieunabhängigen Reflexen herangezogen. Die Struktur von $KNaO$ wurde mit Hilfe einer Patterson-Synthese gelöst. Der R-Wert der anschließenden Strukturrechnungen betrug 1,5%. Tabelle 28 (S. 151) enthält alle ermittelten physikalischen und kristallographischen Daten der neuen Verbindung $KNaO$. Eine Abbildung der Struktur zeigt S. 117.

$KNaO$ zersetzt sich in einer trockenen Sauerstoffatmosphäre gemäß folgender Reaktion:



Raumgruppe	: $P4/nmm - D_{4h}^7$
Gitterkonstanten:	$a = 400,2(1) \text{ pm}; c = 621,4(2) \text{ pm}; c/a = 1,553$
Zellvolumen	: $9,952 \cdot 10^7 \text{ pm}^3$
Molvolumen	: $59,96 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$
Molvolumen nach BILTZ	: $67 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$
Mittleres Mol- volumen der Ausgangsver- bindungen	: $65,92 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$
Formeleinheiten	: $Z = 2$
Dichte	: $d_{r\ddot{o}} = 2,60 \text{ gcm}^{-3}$: $d_{exp} = 2,58 \text{ gcm}^{-3}$
Farbe	: farblos
Schmelzpunkt	: 780 K (peritektisch)
Strukturparameter:	2 Na in 2a; 0, 0, 0, und 0, 1/2, 1/2 2 K in 2c; 0, 0,5, 0,3642(1) und 0, 0,5, 0,6358(1) 2 O in 2c; 0, 0,5, 0,7931(3) und 0, 0,5, 0,2069(3)
Abstände	: Na - O = 237,4 pm (240 pm im Na_2O) K - O = 299,8 pm, 267,2 pm, 354,2 pm (278 pm im K_2O) O - O = 400,2 pm, 381,6 pm (Kanten des [$\text{NaO}_{4/4}$] -Tetraeders) K - K = 329,7 pm (321 pm im K_2O) Na -Na = 283,0 pm (278 pm im Na_2O) K -Na = 301,9 pm
Strukturtyp	: Anti-PbFC1

Tabelle 28: Physikalische und kristallographische Daten von
KNaO (bezgl. der "Bindungswinkel" vgl. Abb.38 S.117)

Die Zersetzung wurde differentialthermoanalytisch beobachtet und durch röntgenographische Pulveruntersuchungen bestätigt.

- b) Weiterhin wurde die mit KNaO isotype Verbindung RbNaO gefunden und dargestellt. RbNaO kann unter ähnlichen experimentellen Bedingungen wie KNaO aus $\text{Na}_2\text{O}/\text{Rb}_2\text{O}$ -Gemengen präpariert werden. Pulverförmiges RbNaO ist schwach gelb gefärbt, Einkristalle sind farblos. Die Isotypie zum KNaO wurde mittels Drehkristall- Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen sowie Pulverintensitätsrechnungen belegt.

Raumgruppe	: P4/nmm, isotyp mit KNaO
Gitterkonstanten	: $a = 409,3(9) \text{ pm}$; $c = 653,1(9) \text{ pm}$ $c/a = 1,596$
Molvolumen	: $65,92 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$
Molvolumen nach BILTZ	: $75 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$
Mittleres Molvolumen der Ausgangsverbindungen	: $72,34 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$
Dichte	: $d_{\text{rö}} = 3,78 \text{ g cm}^{-3}$; $d_{\text{exp}} = 3,70 \text{ g cm}^{-3}$
Farbe	: schwach gelb, Einkristalle farblos
Schmelzpunkt	: $\approx 770 \text{ K}$
Strukturparameter	: 2Na in 2a 2Rb in 2c mit $z \approx 0,36$ 2 O in 2c mit $z \approx 0,81$

Tabelle 29: Die aus Pulver ermittelten physikalischen und kristallographischen Daten von RbNaO

- c) KNaO und RbNaO bilden untereinander eine lückenlose Mischkristallreihe des Typs $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{NaO}$ ($0 \leq x \leq 1$). Man beobachtet bei $c[x]$ eine geringe konkave Abweichung vom idealen Verlauf der Vegardschen Geraden (siehe S. 138).
- d) Das System $\text{K}_2\text{O}/\text{Rb}_2\text{O}$ zeigt seinerseits eine lückenlose Mischkristallbildung $\text{K}_{2-x}\text{Rb}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 2$) der Ausgangskomponenten K_2O und Rb_2O . In diesem Falle ist im Verlauf $a[x]$ eine leichte konvexe Abweichung von der Linearität der Vegardschen Geraden zu beobachten (siehe S. 144).
- e) Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten an ternären Interalkalimetalloxiden wurden ferner Untersuchungen an der erst in neuerer Zeit kristallographisch charakterisierten Phase $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (46) durchgeführt. Entsprechende Guinier-Aufnahmen haben gezeigt, daß sich die Gitterkonstanten dieser Verbindung in Abhängigkeit vom Wassergehalt ändern, d.h. es existiert eine Phasenbreite. Weiterhin zeigen Guinier-Aufnahmen bei einem H_2O -Gehalt von ca. $\text{CsOH} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ein neues Beugungsmuster, was auf die Existenz einer weiteren Phase im Bereich $\text{CsOH}/\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ hindeutet.

Ein Teil der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurde vorveröffentlicht (66).

2. Diskussion

Wie die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit zur Ermittlung des Zustandsdiagramms $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ zeigen, stimmen die experimentellen Ergebnisse mit den thermodynamischen Berechnungen von BEREZNOJ (5) nicht überein. Derartige Abschätzungen in binären Systemen sind offensichtlich nur dann zuverlässig, wenn alle auftretenden Phasen, die dazugehörigen Schmelzpunkte sowie die Schmelzenthalpien der reinen Stoffe als Phasengrenzen genügend genau bekannt sind. Aus diesem Grunde konnte BEREZNOJ durch seine Berechnungen die tatsächlichen Verhältnisse im Phasendiagramm $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ nicht beschreiben, zumal er von der Existenz der Verbindung KNaO nichts gewußt hat. Aber gerade die Beantwortung der Frage nach der Existenz einer oder mehrerer Verbindungen in den hier diskutierten Systemen auf der Grundlage von Berechnungen wäre von Interesse gewesen. Das vorliegende Beispiel zeigt besonders deutlich, daß auch in einem System, bei dem aufgrund der Isotypie der Ausgangskomponenten Na_2O und K_2O und der Vergleichbarkeit der Eigenschaften und Ionenradien von Na^+ und K^+ eher mit einer begrenzten Mischkristallbildung zu rechnen ist, dennoch eine ternäre Verbindung existiert. Derartiges Verhalten binärer Systeme ist jedoch relativ selten. Eines dieser wenig bekannten Beispiele liegt im System Na/K (70) vor. Die unter Abscheidung von Natrium peritektisch

schmelzende Verbindung Na_2K kristallisiert hexagonal, während die metallischen Ausgangskomponenten Natrium und Kalium isotype, kubisch-innenzentrierte Gitter bilden.

Die neu gefundene und charakterisierte Verbindung KNaO ist in mancherlei Hinsicht bemerkenswert. So zeichnet sie sich durch ungewöhnliche Koordinationsverhältnisse aus, die nach der Schreibweise von MACHATSCHKI (74) wie folgt wiedergegeben werden können:

$\text{K}^{[4+1+1]} \text{Na}^{[4]} \text{O}^{[5+1+4]}$. Kalium ist von 6 Sauerstoffteilchen verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei fünf O^{2-} -Ionen das K^+ in Abständen von 267,2 pm und 299,8 pm umgeben und sich das sechste Sauerstoffteilchen in etwas größerer Entfernung von 354,2 pm befindet.

Natrium liegt seinerseits in Tetraederlücken, die wie in der Ausgangsverbindung Na_2O von den O^{2-} -Ionen gebildet werden. Ungewöhnlich hoch koordiniert ist der Sauerstoff. Er ist von 4 Natrium- und 5 Kalium-Ionen in Abständen < 300 pm umgeben. Ein weiteres Kaliumteilchen liegt in einer Entfernung von 354,2 pm. Derartig hohe Koordinationsverhältnisse von Kalium gegenüber Sauerstoff sind in ternären Oxiden bislang noch nicht beobachtet worden.

Eindeutig strukturbestimmend für KNaO ist das Natrium-Sauerstoffgerüst von Na_2O , wobei wesentliche Merkmale der Na_2O -Struktur erhalten bleiben. Betrachtet man die

Flächendiagonale der Metallschichten parallel zu (001) im Na_2O , so erhält man die Anordnung der Na-Teilchen im KNaO (vgl. Abb. 40). In jeder zweiten Na-Schicht des Na_2O sind jedoch die Na- durch K-Ionen ersetzt, die sich aber nicht mehr in den Tetraeder-, sondern in der Nähe der Oktaederlücken befinden. Die damit verbundene erhöhte elektrostatische Abstoßung der K- gegenüber den Na-Ionen wird durch die tetragonale Aufweitung des Na_2O -Wirtsgitters längs [001] ausgeglichen. Im Vergleich zu den "Bindungslängen" der binären Oxide liegen schließlich folgende Verhältnisse vor: die "Bindungslängen" in den $[\text{NaO}_{4/4}]$ -Tetraedern sind mit 237,4 pm gegenüber Na-O-Abständen von 240 pm im Na_2O geringfügig kürzer, während man im KNaO in der oktaedrischen Umgebung des Kaliums bei fünf der sechs K-O-Abständen längere Werte als im K_2O beobachtet.

Berechnungen des "Madelung-Anteils der Gitterenergie" (MAPLE; Madelung Part of Lattice Energie, (67,68)) haben ergeben, daß die Summe der elektrostatischen Energien der Teilchen in der KNaO -Struktur mit dem aus den binären Komponenten ermittelten Wert praktisch identisch ist:

Verbin- dung	Teil- chen	MAPLE* (kcal/mol)		Δ	$\Sigma\Delta$
		binär	ternär		
KNaO	K ⁺	104,9 ¹⁾	95,7	-9,2	-9,2
	Na ⁺	121,1 ²⁾	131,3	+9,6	+9,6
	O ²⁻	421,2 ³⁾	421,2	0,0	0,0
Σ		647,8	648,2		0,3 = 0,06%

¹⁾ aus K₂O ²⁾ aus Na₂O ³⁾ Mittel aus K₂O und Na₂O

Detailliert ist aber für das Natrium ein Energiege-
winn von 9,6 kcal/mol (bzw. 40,2 kJ/mol) zu verzeich-
nen, während Kalium 9,3 kcal/mol (bzw. 39,0 kJ/mol)
verliert, so daß für die Gesamtstruktur die Summe der
Coulomb-Energie nahezu konstant bleibt. Diese Zahlen-
werte untermauern den strukturbestimmenden Charakter
des Natriums im KNaO, wobei jedoch die Frage nach den
Ursachen offen bleibt.

Auffällig ist, daß sich im KNaO ähnlich wie bei
Koordinationsverbindungen charakteristische Baugruppen
finden lassen, die in diesem Falle aus Natrium und
Sauerstoff gebildet werden und in ihrem zweidimensio-
nalen Verbund parallel zu (001) als $\infty[\text{NaO}_{4/4}]$ -Tetrae-

*Diese Rechnungen hat freundlicherweise Herr Prof. Dr.
R. Hoppe durchführen lassen, dem ich an dieser Stelle
auch für die Diskussion der Ergebnisse besonders danke.

derschichten angesehen werden können. Aus geometrischer Sicht stellt KNaO somit ein Bindeglied in der Reihe der ABO-Verbindungen dar, (A,B = einwertiges Metallkation), bei denen sich einerseits wie im Falle von KAgO völlig isolierte $[\text{Ag}_4\text{O}_4]^{4-}$ -Einheiten finden lassen und andererseits wie im KTiO eine Ausbildung bevorzugter Baugruppen unterbleibt, indem ähnlich einer Mischkristallbildung hier die Struktur des Ti_2O adaptiert wird.

Ob aber KNaO angesichts dieser geometrischen Klassifizierung entsprechend als "Kaliumnatrat" angesehen werden kann, läßt sich durch die Röntgenstrukturanalyse nicht beantworten. Auch bei sehr exakt gemessenen Intensitätsdaten können in einer Fourier-Synthese Bindungselektronen kaum beobachtet werden, da die weitaus größte Elektronendichte um die Atomkerne lokalisiert ist, so daß die entsprechenden Teilchen stets als isolierte Ionen erscheinen. Das Ergebnis der MAPLE-Rechnung könnte als Argument für die obige These angeführt werden. Möglicherweise wird der elektrostatische Energiegewinn des Natriums im KNaO gegenüber der Ausgangsverbindung Na_2O durch Bevorzugung einer Ausbildung von $[\text{NaO}_{4/4}]^{--}$ -Anionen mit vielleicht homöopolaren Bindungsanteilen verursacht. Allerdings sind die Na-O-"Bindungsabstände" im KNaO gegenüber Na_2O nur geringfügig verkürzt.

Ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen eines "Natratri"-Anions $[\text{NaO}_{4/4}]^-$ ist der Strukturtyp des KNaO . Es handelt sich hierbei um einen Anti-Typ des PbFCl -Gitters, einem Schichtengitter, das in der Regel bei Verbindungen nicht rein ionischen Charakters anzutreffen ist (69).

Lange Zeit galt die Meinung, daß für die Darstellung ternärer Metalloxide binäre Ausgangskomponenten einzusetzen sind, von denen die eine "sauren" und die anderen "basischen" Charakter haben sollte (z.B. KMnO_4 , K_2FeO_4 usw.), wobei sich dann Anionen der sauren Metalloxide ausbilden (vgl. SCHOLDER (71)). Mit KNaO wurde erstmalig ein ternäres Oxid aus zwei stark basischen Ausgangsoxiden dargestellt. Vielleicht bildet aber auch die in der Reihe der stark basischen Alkalimetalloxide im Vergleich zum K_2O immerhin etwas weniger basische ("saurere"?) Komponente Na_2O ein $[\text{NaO}_{4/4}]^-$ -Anion, womit die Verbindung KNaO wirklich als $\text{K} [\text{NaO}]$ angesprochen werden könnte.

Die Isotypie des RbNaO steht mit den oben angesprochenen Überlegungen in Einklang. Für eine detailliertere Klärung der "Bindungsverhältnisse" in den Inter-alkalimetalloxiden wäre die Darstellung weiterer Verbindungen dieser Klasse von Interesse, wie etwa die in diesem Zusammenhang noch fraglichen Oxide MeLiO

(Me = Alkalimetall), deren Darstellung zum gegenwärtigen Zeitpunkt aber noch nicht gelungen ist.

RbNaO zeigt im Vergleich zum KNaO eine Gitteraufweitung, die sich hauptsächlich in der c-Achse auswirkt, während die a-Achse eine nur geringfügige Dilatation aufweist. Daher ist anzunehmen, wie die Abstandsschätzungen durch Pulverrechnungen zeigen ($\text{Na-O} \approx 239 \text{ pm}$ für $z \approx 0,36$; vgl. Kapitel IX), daß sich beim Übergang von KNaO zum RbNaO die Abmessungen des um das Natrium koordinierten O^{2-} -Tetraeders und die Na-Bindungsabstände nur unwesentlich ändern, während die Gitteraufweitung längs $[001]$ durch den größeren Ionenradius des Rb^+ verursacht wird.

Im Vergleich zu den übrigen bisher bekannten Oxiden des Formeltyps ABO (MeAgO und MeTlO), bei denen, wie eingangs erläutert, die strukturelle Verwandtschaft zu den entsprechenden binären Ausgangsoxiden der Alkalimetalle fehlt, kann man auf Grund der vorliegenden Ergebnisse nunmehr feststellen, daß die Strukturen dieser ternären Oxide ABO durch das binäre Oxid des Metalls mit der jeweils größeren Elektronegativität und der höheren Ionisierungsenergie vorgeprägt sind (66).

Interessant ist das Verhalten von KNaO unter Sauerstoff. Während $\text{MeTl}^{\text{I}}\text{O}$ bei 570 K in $\text{MeTl}^{\text{III}}\text{O}_2$ überführt wird

und sich KAgO beim Erwärmen unter Sauerstoff in ein rotes Oxid KAgO_x ($x \approx 1,4-1,6$) umwandelt (10,11), findet beim KNaO eine oxidative Zersetzung in das jeweils stabilere Peroxid Na_2O_2 bzw. Hyperoxid KO_2 statt, die auch bei der Oxidation der Ausgangskomponenten Na_2O bzw. K_2O entstehen.

Die lückenlose Mischkristallbildung zwischen K_2O und Rb_2O bzw. KNaO und RbNaO war aufgrund der Ähnlichkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Kalium und Rubidium zu erwarten. Die beobachtete konkave bzw. konvexe Abweichung der Gitterkonstanten vom idealen Verlauf der Vegardschen Geraden in $c[x]$ beim $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{NaO}$ und $a[x]$ beim $\text{K}_{2-x}\text{Rb}_x\text{O}$ (vgl. S. 138 u. 144) ist nicht ungewöhnlich. Allerdings durchlaufen die Kurven gerade ein Minimum (Maximum) bei den Mischungsverhältnissen $\text{K/Rb} = 1:1$. Mögliche Ursachen zu diskutieren, wäre zum gegenwärtigen Zeitpunkt der Untersuchung spekulativ. So kann man an Überstrukturen denken, die sich durch Ordnung aus der normalerweise statistischen Verteilung der Kalium- und Rubidiumteilchen in den beiden Mischkristallspezies $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{NaO}$ bzw. $\text{K}_{2-x}\text{Rb}_x\text{O}$ ergeben.

XIV. LITERATURVERZEICHNIS

- (1) J. WOLF, Sprechsaal 71, 137, 149, 162, 172, 183, 197 (1938).
- (2) S. SAKKA, K. KAMIYA, K. MATUSITA, T. OKAMURA, Res. Rep. Fac. Eng. Mie. Univ. 1, 47 (1976).
- (3) F. SANDFORT, Trans. Chalmers. Univ. Technol., Gothenburg 147, 3 (1954).
- (4) G. PAPIN, C.R. Acad. Sci. Paris 277(c), 497 (1974).
- (5) A. S. BEREZNOJ, Dopovidi AN Ukrainskoi RSR. B 29, H. 11, 1004 (1967).
- (6) A. SIMON, Inorg. Chem. 17, 875 (1978).
- (7) A. SIMON, J. Solid State Chem. 27(1), 87 (1979).
- (8) E.G. BUNZEL, E.J. KOHLMAYER, Z. Anorg. Allg. Chem. 254, 1 (1947).
- (9) P. H. TOUZAIN, J. Therm. Anal. 9, 441 (1976).
- (10) H. SABROWSKY, Z. Anorg. Allg. Chem. 365, 146 (1969).
- (11) H. SABROWSKY, R. HOPPE, Z. Anorg. Allg. Chem. 358, 241 (1968).
- (12) H. KLASSEN, R. HOPPE, Z. Anorg. Allg. Chem. 485, 101 (1982).
- (13) H. SABROWSKY, Z. Anorg. Allg. Chem. 438, 213 (1978).
- (14) R. HOPPE, H. SABROWSKY, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 202 (1968).
- (15) M. BLUMENBERG und H. SABROWSKY, Dissertation M. Blumenberg, Bochum 1976.
- (16) H. KREBS, Z. Anorg. Allg. Chem. 263, 175 (1950).

- (17) S. RAMASESHAN, K. VENKATESAN, N. V. MANI,
Structure Reports 21, 359 (1957).
- (18) R. HOPPE, H.-J. RÖHRBORN, Z. Anorg. Allg. Chem. 329,
110 (1964).
- (19) H. SABROWSKY, U. SCHRÖER, Diplomarbeit U. Schröer,
Ruhr-Universität Bochum 1980.
- (20) E. RENGADE, Ann. Chim. Phys. 11, 348 (1907).
- (21) E. RENGADE, Bull. Soc. Chim. 5, 994 (1909).
- (22) W. KLEMM, H. J. SCHARF, Z. Anorg. Allg. Chem. 303,
263 (1960).
- (23) S. P. BERARDINELLI, D. L. KRAUSS 13, 189 (1974).
- (24) M. J. BUERGER, Kristallographie, Berlin 1977,
de Gruyter.
- (25) H. NEFF, Grundlagen und Anwendung der Röntgen-
Feinstruktur-Analyse, München 1962, R. Oldenbourg.
- (26) Gerätebeschreibung für Simultan-Thermo-Analyse,
Modell 429, Firma Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb/Bayern.
- (27) D. SCHULTZE, Differentialthermoanalyse, Berlin 1969,
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.
- (28) E. RENGADE, Bull. Soc. chim. France (4)1, 662 u.
666 (1907).
- (29) E. RENGADE, C. R. Acad. Sci. Paris 142, 1149 (1906).
- (30) A. HELMS, W. KLEMM, Z. Anorg. Allg. Chem. 242,
33, (1939).
- (31) G. BRAUER, Z. Anorg. Allg. Chem. 255, 101 (1947).
- (32) G. JANDER, E. BLASIUS, Lehrbuch der analytischen und
präparativen Chemie, Stuttgart 1970, Hirzel Verlag.

- (33) G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart 1960, Ferdinand Enke Verlag, S. 847-869.
- (34) K. H. HELLWEGE, A. M. HELLWEGE, Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Heidelberg 1975, Springer-Verlag, Band III/7b₁, S. 12-16.
- (35) H. E. SWANSON et.al., Natl. Bur. Std. (U.S.) 25, 1 (1962).
- (36) A. KLEMENC, G. OFNER, H. WIRTH, Z. Anorg. Allg. Chem. 265, 221 (1951).
- (37) E. ZINTL et. al., Z. Elektrochem. 40, 588 (1934).
- (38) Ph. TOUZAIN, F. BRISSE, M. CAILLET, Can. J. Chem. 48, 3358 (1970).
- (39) Ph. TOUZAIN, M. CAILLET, Rev. Chim. Minerale 8, 277 (1971).
- (40) K. R. TSAI, P. M. HARRIS, E. N. LASSETRE, J. Phys. Chem. 60, 338 (1955).
- (41) A.-P. ROLLET, R. COHEN-ADAD, C. FERLIN, C. R. Acad. Sci. Paris 256, 5580 (1963).
- (42) A.P. ROLLET, R. COHEN-ADAD, Rev. Chim. Minerale 1, 451 (1964).
- (43) R. COHEN-ADAD, M. T. SAUGIER, J. SAID, Rev. Chim. Minerale 10, 631 (1973).
- (44) H. JACOBS, B. HARBRECHT, Z. Naturforsch. 36b, 270 (1981).

- (45) H. JACOBS, B. HARBRECHT, Z. Kristallogr. 15b, 59 (1981).
- (46) H. JACOBS, B. HARBRECHT, P. MÜLLER, W. BRONGER, Z. Anorg. Allg. Chem. 491, 154 (1982).
- (47) W. BRONGER, private Mitteilung von Prof. Dr. W. Bronger, TH Aachen, 1980.
- (48) W. KLEMM, R. HOPPE, Anorganische Chemie, Berlin 1980, de Gruyter, S. 208.
- (49) H. RIECK, R. HOPPE, Z. Anorg. Allg. Chem. 400, 311 (1973).
- (50) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Weinheim 1938, Verlag Chemie, S. 107f.
- (51) E. RENGADE, C. R. Acad. Sci. Paris 143, 503 (1906).
- (52) E. RENGADE, C. R. Acad. Sci. Paris 144, 753 (1907).
- (53) E. RENGADE, Ann. Chim. Phys. 11, 381 (1907).
- (54) W. URLAND, R. HOPPE, Z. Anorg. Allg. Chem. 392, 23 (1972).
- (55) JCPDS, 10-262.
- (56) R. BOUAZIZ, G. PAPIN, A. P. ROLLET, C. R. Acad. Sci. Paris 262, 1051 (1966).
- (57) N. R. THIELKE, J. Am. Cer. Soc. 33, 304 (1950).
- (58) Ph. TOUZAIN, F. BRISSE, Can. J. Chem. 48, 3358 (1970).
- (59) INTERNATIONAL TABLES for X-Ray Crystallography, Vol. I, Birmingham 1969, The Kynoch Press.
- (60) A.L. PATTERSON, Z. Kristallogr. (A)90, 517 (1935).

- (61) W. DUANE, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 11, 489 (1925).
- (62) W. NIEUWENKAMP, J. M. BIJVOET, Z. Krist. 81,
469 (1932).
- (63) ANDERKO und SCHUBERT, Z. Metallkunde 45, 371 (1954).
- (64) TALLMAN et al., J. Am. Chem. Soc. 19, 2979 (1957).
- (65) W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 241, 102 (1939).
- (66) H. SABROWSKY, U. SCHRÖER, Z. Naturforsch. 37b,
818 (1982).
- (67) R. HOPPE, Angew. Chem. 78, 52 (1966).
- (68) R. HOPPE, Angew. Chem. 82, 7 (1970).
- (69) R. W. G. WYCKOFF, Crystal Structures 1, 294 + 88 (1965).
- (70) M. HANSEN, Constitution of Binary Alloys, New York 1958,
Mc Graw-Hill, S. 876.
- (71) R. SCHOLDER, Angew. Chem. 70, 583 (1958).
- (72) H. SABROWSKY, Z. Anorg. Allg. Chem. 381, 266 (1971).
- (73) J. D. SIX und H. SABROWSKY, Dissertation J.D. Six,
Bochum 1979, S. 53.
- (74) F. MACHATSCHKI, Mh. Chem. 77, 333 (1947).

L E B E N S L A U F

geboren	04.02.1952
in	Dortmund-Lütgendortmund
Eltern	Friedhelm und Ruth Schröer, geb. Fischer
Familienstand	verheiratet seit 23.05.1979
Staatsangehörigkeit	deutsch
1958 - 1962	Volksschule in Dortmund- Lütgendortmund
1962 - 1971	Lessing-Gymnasium in Bochum-Langendreer
Mai 1971	Abitur
1971 - 1973	Wehrdienst
1973 - 1980	Studium der Chemie an der Ruhr-Universität Bochum Studienschwerpunkt: Anorganische Chemie; Festkörperchemie
Januar 1980	Diplom-Chemiker
1980 - 1982	Wissenschaftlicher Mit- arbeiter am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum
Feb. 1980 - Jan. 1983	Anfertigung der vorliegen- den Dissertation

